

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Sección de Químicas.



TESIS DOCTORAL

**Estudio del mecanismo y cinética de la deshidrogenación y
deshidratación catalítica de isopropanol sobre óxido de
praseodimio**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

José María Díaz Soler

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Serie A - n.º 118

SECCION DE QUIMICAS

BIBLIOTECA UCM



5303516498

**ESTUDIO DEL MECANISMO Y CINETICA
DE LA DESHIDROGENACION Y DES-
HIDRATACION CATALITICA DE
ISOPROPANOL SOBRE OXIDO
DE PRASEODIMIO**

X- 53- 044020-1

TESIS DOCTORAL

por

JOSE MARIA DIAZ SOLER



**Publicaciones de la Facultad de Ciencias
MADRID 1970**

R.530.314

Depósito Legal: M. 17.580-1970
Impreso por el Servicio de Publicaciones de la Facultad de Ciencias
Universidad de Madrid

El presente trabajo ha sido realizado en la Sección de Cinética del Departamento de Catálisis del Instituto de Química Física "Rocasolano" del C. S.I.C., bajo la dirección del Dr. Gojko Kremenić Orlandini a quien me complazco en expresar mi agradecimiento.

Quiero también dar las gracias al Prof. Dr. D. Antonio Rius Miró, Director del mencionado Instituto, por las facilidades que me han sido dadas en él.

Igualmente deseo hacer constar mi agradecimiento a la Comisaría de Protección Escolar y Asistencia Social por la ayuda económica recibida durante la realización de este trabajo.

A mi esposa

I N D I C E

	<u>Página</u>
I. INTRODUCCION.....	1
II. TECNICA EXPERIMENTAL.....	6
II.1. <u>Descripción del aparato</u>	6
II.1.a. Sistema de purificación y medida de flujo de gases.....	7
II.1.b. Saturadores.....	11
II.1.c. Dosificadores.....	14
II.1.d. Reactor y horno de calefacción...	25
II.1.e. Análisis de los productos de la reacción.....	28
II.2. <u>Preparación del catalizador</u>	45
II.3. <u>Ejemplo de una experiencia</u>	47
III. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	53
A. Reacción de deshidrogenación.....	54
B. Reacción de deshidratación.....	62
IV. CALCULO Y DISCUSION DE RESULTADOS.....	70
IV.1. <u>Método de Hougen y Watson</u>	70
IV.1.a. Cálculo de las constantes de la ecuación de velocidad de la reac- ción de deshidrogenación.....	75
IV.1.b. Cálculo de las constantes de la ecuación de velocidad de la reac- ción de deshidratación.....	95

	<u>Página</u>
IV.1.c. Mecanismo de las reacciones.....	115
IV.1.d. Coeficientes de temperatura de K_A , K_i , \vec{K}_1 y \vec{K}_2	116
IV.2. <u>Método cinético de Balandin</u>	121
IV.2.a. Teoría de multipletes.....	121
IV.2.b. Método cinético.....	125
IV.2.c. Cálculo de las constantes de velo- cidad de la reacción de deshidro- genación y de los coeficientes de adsorción relativos.....	131
IV.2.d. Cálculo de las constantes de velo- cidad de la reacción de deshidra- tación y de los coeficientes de adsorción relativos.....	135
IV.2.e. Coeficientes de temperatura a k_i y Z_i y cálculo de ΔF y ΔS	140
IV.2.f. Energías de enlace entre los áto- mos del isopropanol y los centros activos del catalizador.....	143
V. DISCUSION DE RESULTADOS.....	148
VI. CONCLUSIONES.....	156
BIBLIOGRAFIA.....	160

I. INTRODUCCION

Las propiedades catalíticas de los óxidos de tierras raras han sido poco estudiadas debido a la pequeña y costosa producción de los elementos de este grupo. Por otra parte, hasta las últimas décadas no ha sido posible obtener estos compuestos en grado de alta pureza. Sin embargo fueron frecuentemente empleados como aditivos de catalizadores en numerosas patentes de distintos procesos industriales.

Uno de los primeros trabajos sobre la actividad catalítica de óxidos de lantánidos se debe a E. Cremer (1), que estudió la descomposición del etanol sobre óxidos de cerio, praseodimio, neodimio, samario, gadolmio, disprosio, lantano y escandio. Las diferencias encontradas en las actividades catalíticas fueron pequeñas, pero hay que tener en cuenta que cada uno de estos óxidos contenía una considerable cantidad de otros como impurezas.

Posteriormente, cuando aumentó la producción de estos elementos o sus compuestos, como subproductos de reacciones nucleares en pilas atómicas y de la industria de titanio, se intensificó su uso como catalizadores. Así, en estado puro se han utilizado en el estudio de los sistemas oxidación-reducción (2), en la oxidación de amoníaco (3),

en la deshidrogenación y ciclización de hidrocarburos (4), en las reacciones de deshidrogenación y deshidratación de distintos alcoholes (5), en la deshidrogenación de ciclohexano (6), en la oxidación de hidrógeno (7), etc. También se han usado soportados, sobre distintos tipos de soportes (8).

En la aplicación industrial aumentó su interés. Así, el número de patentes de catalizadores que contenían compuestos del grupo de lantánidos era, hasta hace unos diez años, alrededor de 90, pero desde entonces han crecido muy considerablemente. En los últimos años se emplean frecuentemente en combinación con los tamices moleculares, formando catalizadores de gran actividad y selectividad, desplazando a los del tipo clásico.

La actividad de los óxidos de tierras raras depende de varios factores. Cuando los elementos pueden tener distintos grados de valencia, dependerá del modo de su preparación, del pretratamiento y la temperatura del mismo, la estequiometría del óxido resultante. Así, por ejemplo, el óxido de praseodimio puede formar dos óxidos límites $\text{PrO}_{1,5}$ y PrO_2 , y entre estos toda una serie de composiciones mixtas o intermedias.

Los óxidos se pueden presentar en tres formas cristalográficas, A, B y C. La estructura A es compacta (9),

sin vacantes intersticiales o de anión. La C, aunque todavía cúbica, tiene un ión oxígeno menos de cada cuatro, en determinadas posiciones de la red. La forma B, trigonal, es poco conocida. El número de coordinación del ión metálico en la estructura A es 7, y el de C es 6. Al reducir un óxido superior se obtendrá la estructura A o C, según que la temperatura de reducción sea superior o inferior a $\sim 700^{\circ}\text{C}$ (10).

La configuración electrónica de los lantánidos se caracteriza por el aumento gradual del número de electrones en los orbitales 4f, siendo cero en lantano y 14 en iterbio. Las configuraciones exteriores 5s, 5p y 6s son idénticas en todos ellos. Hay pocos estudios sobre la influencia de la estructura 4f sobre las propiedades catalíticas de estos óxidos. No se han encontrado grandes diferencias en la actividad catalítica de algunos óxidos, por ejemplo, en la conversión de o -, p - hidrógeno (11), u oxidación de CO (12), por lo que se ha sugerido que los estados electrónicos exteriores son los que controlan la actividad catalítica.

Sin embargo es posible que las hipótesis no tengan suficiente apoyo experimental, puesto que depende del tipo de reacción, o mejor de la atmósfera (reductora u oxidante) en la que se encuentra el catalizador. Así, cuando el hidrógeno está presente (reacciones de deshidrogenación) la actividad de los óxidos de tierras raras varía de una forma regular aunque no grandemente. Cuando el oxígeno está presen-

te se obtienen actividades irreproducibles debido al cambio en la estequiometría del óxido.

Teniendo en cuenta el interés que presentan estos catalizadores, tanto desde el punto de vista fundamental como aplicado, se ha iniciado su estudio en la Sección de Cinética del Departamento de Catálisis del Instituto "Rocasolano". Para comparar las actividades catalíticas se han elegido unas reacciones relativamente simples, como la descomposición del isopropanol. El catalizador usado fue el óxido de praseodimio, y la técnica experimental la microcatálítica (13). La información obtenida no da la posibilidad del estudio del mecanismo de la reacción. Por otra parte y debido a la complejidad de las variables que pueden influir sobre la actividad de este óxido, y a la posibilidad de que las diferencias de actividad entre este y otros óxidos de lantánidos sean pequeños, es necesario efectuar un estudio muy minucioso.

En la presente Memoria se expone el estudio de la cinética y mecanismo de las reacciones de deshidrogenación y deshidratación del isopropanol sobre óxido de praseodimio. De entre los métodos que permiten el estudio cinético de una reacción catalítica heterogénea se han elegido dos: el método cinético de Hougen y Watson y el de flujo derivado de la teoría de multipletes de Balandin.

De acuerdo con ello el trabajo se planeó como sigue:

1. Estudiar la cinética de las reacciones de deshidrogenación y deshidratación del isopropanol sobre óxido de praseodimio, en el intervalo de temperaturas entre 320 y 420°C. Las medidas experimentales se llevarán a cabo en un reactor diferencial acoplado directamente a un dispositivo de análisis cromatográfico.

2. Analizar los datos obtenidos por el método de Hougen-Watson, con objeto de obtener información sobre el mecanismo de ambas reacciones.

3. Aplicar la teoría de multipletes a los mismos datos experimentales y calcular las magnitudes correspondientes.

4. Comparar los resultados obtenidos con objeto de intentar esclarecer los mecanismos de ambas reacciones.

II.- TECNICA EXPERIMENTAL

II.1.- Descripción del aparato

El aparato utilizado por nosotros, cuyo esquema general puede verse en la Figura 1, consta de las siguientes partes:

- a) Dos sistemas de purificación de gases con sus medidores de flujo.
- b) Dos saturadores, colocados en baños termostatizados.
- c) Dos dosificadores, de volúmenes conocidos.
- d) Un reactor con su horno eléctrico de calefacción.
- e) Un dispositivo de análisis de los productos de la reacción.

El aparato está construido en vidrio Pyrex y las conducciones de los gases desde las balas A_1 , A_2 y A_3 hasta el aparato son de tubo de cobre. Las uniones metal-vidrio son soldaduras Kovar Seals suministradas por la casa Fischer Sci. Co. (Estados Unidos). Las llaves de vidrio y los conos esmerilados están engrasados con una delgada capa de grasa

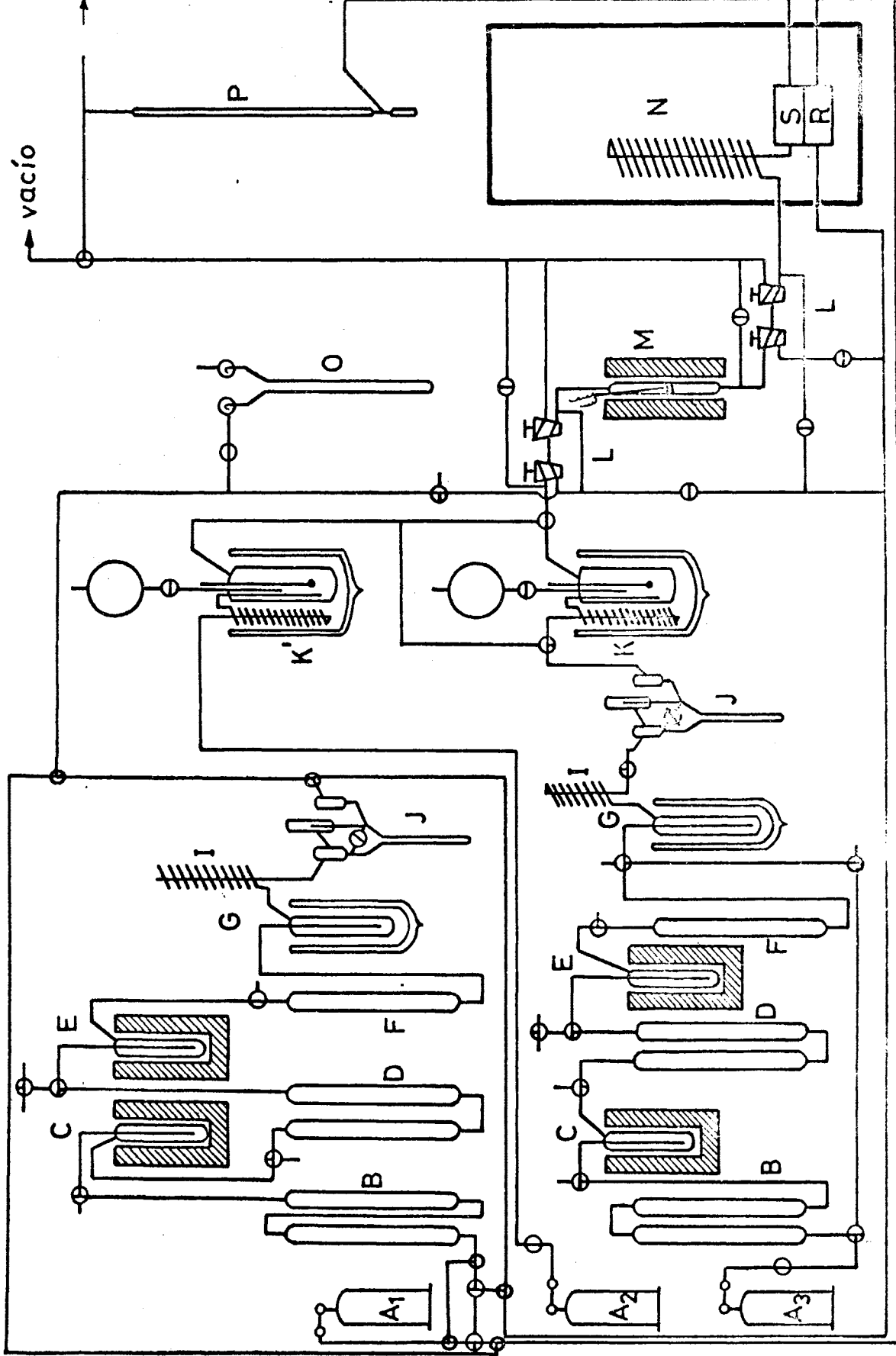


Fig. 1

de silicona para alto vacío (Edwards High Vacuum Ltd., Inglaterra).

A continuación pasamos a la descripción detallada de cada una de las citadas partes.

II.1.a.- Sistema de purificación y medida de flujo de gases.

Es sabido que los catalizadores son sensibles a los distintos tipos de venenos que hacen que vayan perdiendo la actividad con el tiempo. Por otra parte, los catalizadores semiconductores se comportan distintamente en atmósferas reductoras y oxidantes. Puesto que, en este estudio un gas inerte, helio, pasa continuamente a través del reactor, las impurezas que pudiera contener podrían afectar apreciablemente al catalizador. Por ello se ha extremado la purificación de los gases mediante purificadores adecuados.

El sistema de purificación de gases (Fig. 1) consiste en una serie de columnas de vidrio B, D, F de unos 40 cm. de longitud y 2,5 cm. de diámetro interior, rellenas de capas sucesivas de gel de sílice con indicador, lentejas de hidróxido potásico, perclorato magnésico anhidro y ascarita.

Entre estas columnas están intercaladas dos trampas de 3 cm. de diámetro interior y 20 cm. de longitud que con-

tienen, una, virutas de cobre activado, y la otra, E, óxido de cobre en barritas. Ambas trampas disponen de un tubo interior en el que se introduce el termopar correspondiente. La primera se mantiene a unos 375°C y la segunda a unos 425°C mediante calefacción por hornos eléctricos regulables. Estos hornos eléctricos (Fig. 2) están contruídos por un tubo de hierro, a, de 0,3 cm. de espesor de paredes y 20 cm. de longitud y recubierto por papel de amianto. El tubo de hierro es tá colocado concéntricamente, dentro de otro tubo refractario, b, de 8,5 cm. de diámetro exterior que tiene ranuras en su cara interior donde se coloca la resistencia de calefacción en forma de espiral (Kanthal D, de 0,06 cm. de diámetro). El conjunto está colocado dentro de un cilindro de cartón de amianto, c, de 0,5 cm. de espesor, que, a su vez, se coloca dentro de una envoltura cilíndrica de aluminio cuya cara interior es tá aislada con cartón de amianto, d, de 1 cm. de espesor. El espacio entre b y c está relleno de lana de vidrio Pyrex. La resistencia del elemento calefactor, medida en los bornes, e, fué de 60 Ω .

Finalmente los gases pasan por una trampa, G, que contiene unos 30 gr. de carbón activo y que está sumergida en nitrógeno líquido.

Con este sistema se ha conseguido el límite práctico de purificación para las impurezas: agua, anhídrido carbónico, monóxido de carbono, hidrógeno y oxígeno (14).

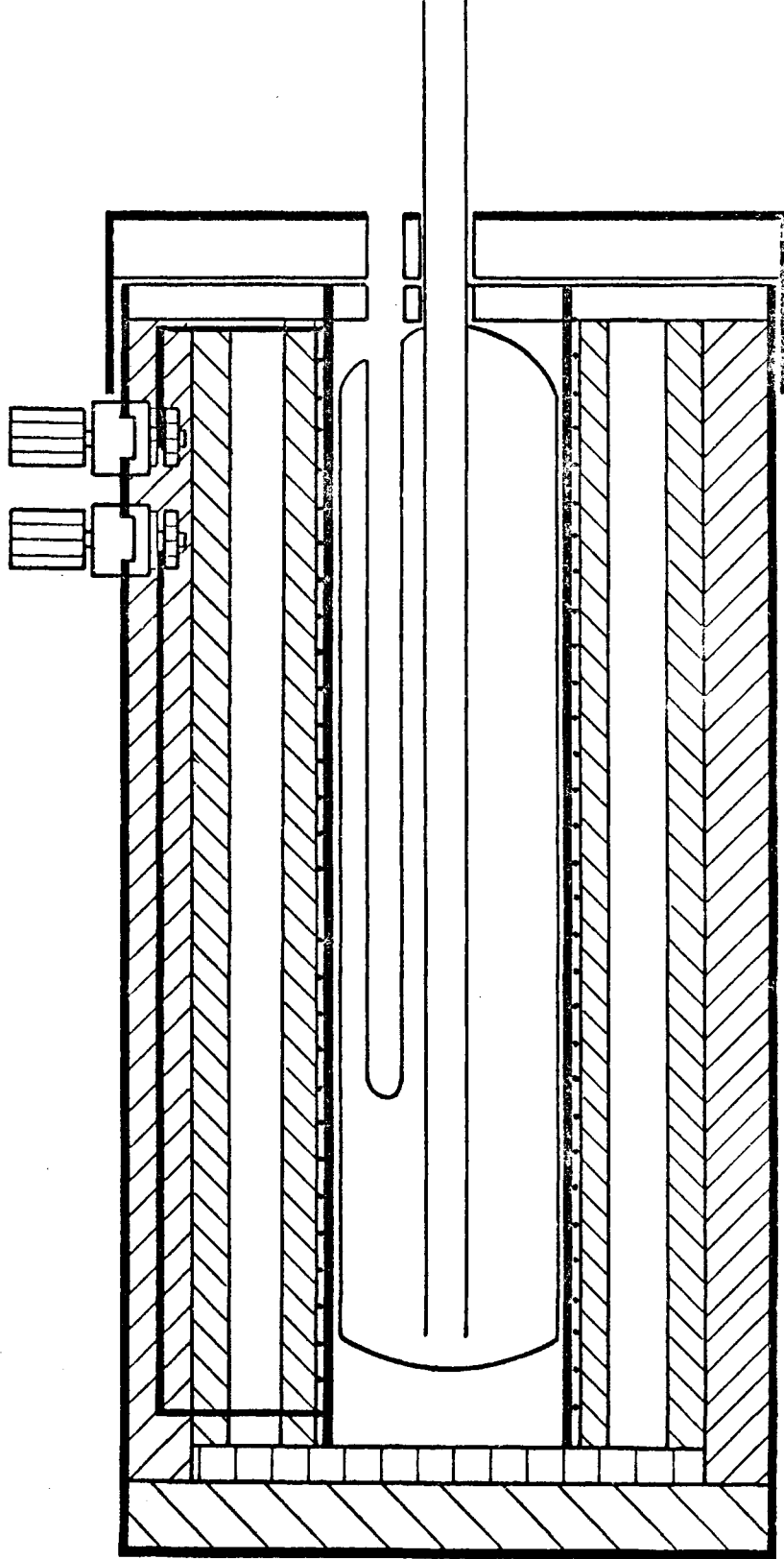


Fig. 2

La eficacia de este tren de purificación se ha comprobado, utilizando el método microcatalítico, de la forma siguiente: Se ha medido la actividad de un catalizador haciendo pasar un impulso de reactante a una temperatura dada. A continuación, y después de circular el gas portador durante tres horas, se pasó otro impulso de reactante, siempre a la misma temperatura. La operación se repitió varias veces de modo que en total había pasado un gran volumen de gas portador a través del catalizador. El hecho de que las conversiones obtenidas en todos los casos fueran prácticamente las mismas indica que el grado de pureza conseguido para el gas portador, en nuestras condiciones de trabajo, es el adecuado.

Todos los productos utilizados en este sistema de purificación fueron de la casa Merck, para análisis. Algunos, antes de su empleo, fueron tamizados, para evitar el arrastre de polvo por el aparato.

El cobre metálico y el óxido de cobre contenidos en las trampas C y E se regeneraban, de tiempo en tiempo, calentándolos a unos 400°C durante 4-5 horas y en atmósferas adecuadas (15), aunque no se observó más que un ligero cambio de color en las primeras capas de relleno. La trampa de carbón activo se regeneraba, al cabo de 15 días de trabajo, haciendo vacío y manteniéndola a 400°C durante 6 horas.

Los gases fueron suministrados por la Sociedad Espa-

ñola de Oxígeno, S. A. El contenido límite de impurezas para el helio fue: agua, 10 v.p.m. (volúmenes por millón); nitrógeno, 8 v.p.m.; oxígeno, 3 v.p.m.; hidrocarburos, 5 v.p.m. Para el hidrógeno fue: agua, 5 v.p.m.; nitrógeno, 30 v.p.m. y oxígeno, 3 v.p.m. Para el propileno, resultó ser: agua, 50 v.p.m.; nitrógeno, 400 v.p.m.; oxígeno, 100 v.p.m.; C_nH_m y Co_2 1%.

El medidor de flujo (Fig. 3 y J en la Fig. 1) consiste en un tubo de vidrio en U, que contiene como líquido manométrico ftalato de dibutilo, y un capilar, d, intercambiable. Los pequeños depósitos a y b evitan que el líquido pase accidentalmente a otras partes del aparato. Cuando no se desea medir la diferencia de presión en las ramas f se abre la llave c y el gas circula directamente de a a b. El calibrado del medidor de flujo se ha efectuado con distintos capilares d, midiendo la diferencia de altura del ftalato de dibutilo en función del flujo de gas (medido por el método convencional, con película de jabón).

Este dispositivo permitía un control continuo de flujo del gas, aunque de tiempo en tiempo se comprobaba a la salida del aparato midiéndolo por el método de burbuja de jabón.

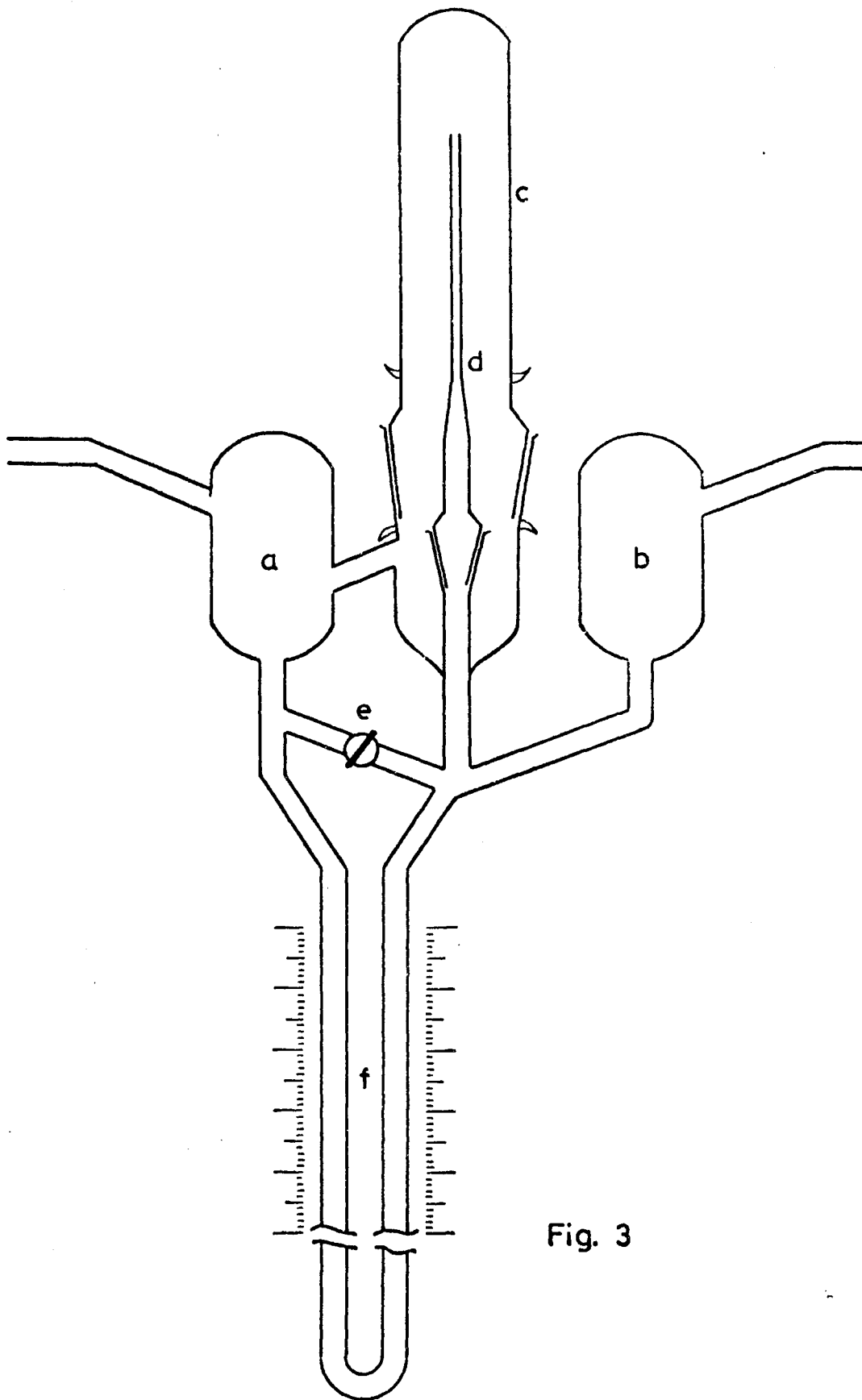


Fig. 3

II b.- Saturadores

El saturador (Fig. 4) consiste en un depósito B de unos 300 ml. de capacidad. En el aparato hay dos iguales conteniendo, uno el reactante líquido y el otro, uno de los productos líquidos de la reacción, es decir, bien agua o bien acetona. El saturador nos permite obtener una presión parcial constante y conocida de las anteriores sustancias.

El gas portador, a su salida del correspondiente sistema de purificación, pasa primeramente por una espiral de largo recorrido A para alcanzar la temperatura del baño termostático y luego entra por el tubo a, de 15 cm. de longitud, que termina en un bulbo de vidrio poroso, de porosidad C, suministrado por la casa Fischer Sci. Co. (Estados Unidos). A través de este bulbo el gas sale en forma de finísimas burbu-jas aumentando así enormemente el contacto con el líquido. El saturador comunica por el tubo c, de 0,3 cm. de diámetro exterior, con un depósito exterior que permite mantener constante el nivel de reactante en el depósito B. El tubo b, de paredes finas, de 1 cm. de diámetro y 15 cm. de longitud, contiene un termómetro de mercurio con precisión de décimas de grado centígrado. Por la tubuladura d el gas saturado de reac-tante, o el correspondiente producto de reacción líquido, pasa al dosificador. A partir de esta tubuladura todas las partes del aparato, hasta el cromatógrafo, se mantienen, por calefacción eléctrica, a unos 100°C para evitar la condensación de vapores.

Los saturadores están sumergidos en baños termosta-
tizados. El termostato consiste en un vaso Dewar, de 6 litros
de capacidad, que contiene un calentador eléctrico, un agita-
dor, movido por un motor exterior y cuyo número de revolucio-
nes se puede variar, y un termómetro de mercurio con preci-
sión de décimas de grado centígrado. El conjunto del termos-
tato está cerrado con una tapa de plástico aislante y provis-
ta de los orificios adecuados. Se ha comprobado que, para un
flujo de gas portador y un determinado número de revoluciones
del agitador, las temperaturas fueron idénticas en el termos-
tato y en el depósito B.

Para que el gas salga realmente saturado de reactan-
te se ha determinado el intervalo de temperatura, y el de flu-
jo de gas portador para los cuales se cumple esta condición.
Hay que destacar que estos límites deben ser conocidos con
precisión para evitar errores en los cálculos. A cada tempera-
tura del baño termostático del saturador el isopropanol, ace-
tona o agua tendrán una determinada presión de vapor. Esta
presión se puede calcular con la ecuación de Antoine y llaman-
do p_A , p_R , p_W las presiones de vapor del isopropanol, acetona
y agua, respectivamente, se tiene:

$$\log p_A = 9,6020 - 2371,428 \frac{1}{T} \quad \{1\}$$

$$\log p_R = 8,2262 - 1745,764 \frac{1}{T} \quad \{2\}$$

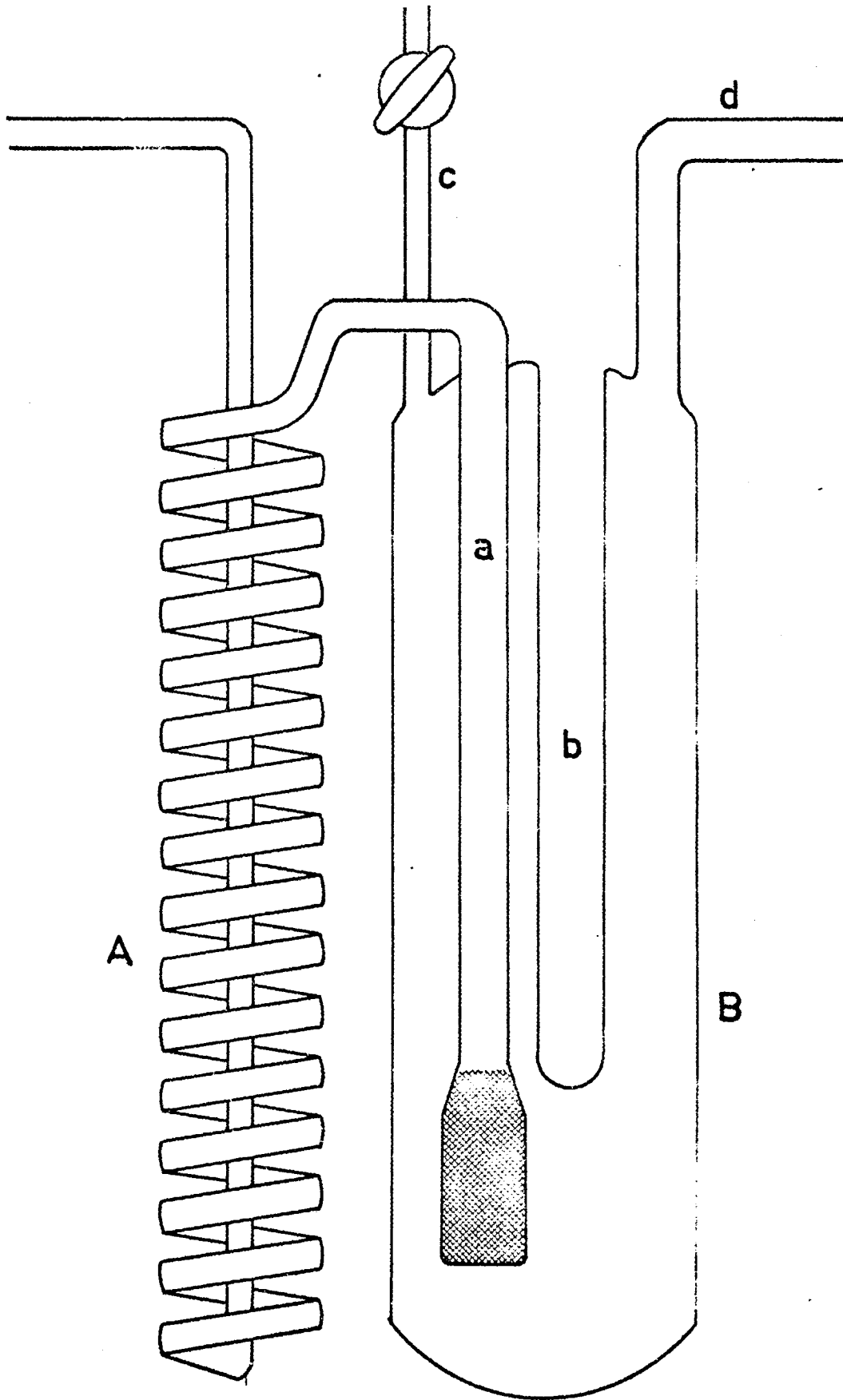


Fig. 4

$$\log p_w = 9,1447 - 2316,940 \frac{1}{T} \quad \{3\}$$

En las condiciones de trabajo, la presión total no es de 760 mm. Hg por lo que la presión de vapor ha de corregirse en función de la presión total. La ecuación de J. H. Poynting para el caso particular de un líquido y su vapor será:

$$\frac{dp}{dP}_T = \frac{v_L}{v_g} \quad \{4\}$$

donde p = presión de vapor del líquido, P = presión total sobre el líquido, v_L y v_g los volúmenes molales del líquido y vapor; respectivamente. Suponiendo que el vapor se comporta como gas ideal la ecuación {4} puede escribirse:

$$\frac{dp}{dP} = \frac{v_L}{nRT} P \quad \text{ó bien} \quad dp = \frac{v_L}{n} \frac{1}{RT} P dP$$

Introduciendo la relación: $n = \frac{m}{M} = \frac{d_L v_L}{M}$ queda

$$dp = \frac{M}{d_L RT} P dP \quad \{5\}$$

que integrada entre P y 760 nos dá la expresión:

$$p = p_0 - \frac{M}{2RTd_L} (760^2 - P^2) \quad \{6\}$$

donde p = presión de vapor a la presión total P .

$p_o = p_{760}$ = presión de vapor a la presión total de
760 mmHg

M = peso molecular de la sustancia líquida

d_L = densidad de la sustancia a la temperatura, $t^{\circ}\text{C}$ del saturador

T = temperatura del baño termostático en $^{\circ}\text{K}$

Con la ecuación {6} se han calculado todos los valores de las presiones de vapor corregidas para cada temperatura del baño termostático y presión total correspondiente en el momento de efectuar la medida.

II.1.c.- Dosificadores

En el aparato se han colocado dos dosificadores (L en la Fig. 1), uno a la entrada del reactor y otro a la salida. El primer dosificador se usará cuando el aparato se utilice para estudios microcatalíticos (13) para llevar al reactor pequeñas cantidades de reactantes, y el segundo para estudios por el método de flujo continuo. En este segundo caso el reactante sin reaccionar y los productos de la reacción salen continuamente del reactor y en el momento que se quiera analizarlos, se atrapa una muestra con el dosificador y se manda al cromatógrafo.

Los dosificadores, como se indica en la Fig. 5 están

construidos con dos llaves de vía triple, soldadas entre sí por la tubuladura a. Las ramas 1 y 2 están comunicadas a través de un capilar b, y las 2 y 4 por un tubo de 0,6 mm. de diámetro interior y que tenía intercalada una llave c.

El calibrado del volumen del dosificador a, se ha efectuado gravimétricamente con mercurio. Los valores de las determinaciones para el dosificador, situado antes del reactor, se dan en la Tabla I, y para el segundo en la Tabla II.

T A B L A I

Temperatura °C	Peso, mercurio, en gr.	densidad, mercurio en gr/cc.	volumen c.c. V	volumen a 0°C V ₀
19,70	43,90655	13,5469	3,2410	3,2408
19,70	43,90220	13,5469	3,2407	3,2405
19,70	43,89982	13,5469	3,2405	3,2403
19,60	43,89260	13,5471	3,2400	3,2398
19,60	43,90536	13,5471	3,2409	3,2407
19,20	43,90652	13,5479	3,2408	3,2406
17,30	43,92475	13,5529	3,2409	3,2407
17,50	43,91429	13,5524	3,2403	3,2401
18,50	43,90030	13,5498	3,2400	3,2398
18,60	43,90918	13,5495	3,2406	3,2404
19,20	43,89941	13,5479	3,2403	3,2401
19,40	43,89500	13,5474	3,2401	3,2400

$$\underline{V_0 = (3,2403 \pm 0,004) \text{ cm}^3}$$

T A B L A II

Temperatura °C	Peso, mercurio, en gr.	Densidad, mercurio en gr/cc.	volumen c.c. V	volumen a 0°C V ₀
22,70	41,58120	13,53962	3,07107	3,0708
22,70	41,58395	13,53962	3,07127	3,0711
23,20	41,57933	13,53840	3,07121	3,0710
20,50	41,60008	13,54500	3,07124	3,0710
20,65	41,59866	13,54464	3,07122	3,0710
20,50	41,59924	13,54500	3,07119	3,0710
20,45	41,60020	13,54512	3,07123	3,0710
20,85	41,59682	13,54416	3,07119	3,0710
21,00	41,59450	13,54380	3,07111	3,0709
21,00	41,59586	13,54380	3,07121	3,0710
<u>$V_0 = (3,0710 \pm 0,0002) \text{ cm}^3$</u>				

El tubo capilar b tiene por objeto evitar que en cualquier momento, durante el manejo de las llaves del dosificador, se interrumpa el flujo del gas portador a través del detector del cromatógrafo.

La longitud y diámetro del capilar se ha elegido de forma que satisfaga las siguientes condiciones: a) cuando el gas portador circule solamente por el capilar (posición de las llaves indicada en la Fig. 5) el incremento de presión en l no sea mayor de unos 6 mm. de Hg.; b) cuando

el gas portador pasa desde 1, a través de a, al 3, por b si ga pasando un 2-4% del flujo total de gas inerte.

La conveniencia de esta modificación respecto a otros dispositivos ya se ha indicado en (13).

El manómetro de mercurio (0 en la Fig. 1) mide la presión total dentro del reactor.

El funcionamiento del dosificador, situado a la sa lida del reactor y con las llaves en posición que se indica en la Fig. 5 es el siguiente: el gas portador (helio) que llega desde el cromatógrafo por la rama 1, pasa por el capi lar b a la rama 3 y de allí al detector del cromatógrafo. Mientras tanto los productos de la reacción, gases y/o vapo res, pasan por la rama 2, el dosificador a, y de allí a la atmósfera. Es conveniente colocar la llave c en posición tal que no esté totalmente cerrada.

Cuando se quiere atrapar una muestra para el análi sis se giran las dos llaves del dosificador 90°, y la llave c se abre totalmente para llevar los productos de la reacción a la atmósfera. Girando ambas llaves otros 90°, el gas porta dor se llevará la muestra, contenida en a, al cromatógrafo.

La ventaja de este dispositivo está en que todos los productos que salen del reactor se analizan a la vez,

evidentemente, teniendo la columna cromatográfica adecuada.

El calibrado del dosificador, su funcionamiento y reproducibilidad se ha comprobado llenándolo con gas saturado de reactante, o mezclas binarias-reactante un producto de reacción-y comparando los valores de las presiones parciales obtenidas por cálculo y experimentalmente. La operación se ha efectuado repetidas veces, variando la temperatura del baño termostático que contiene el reactante y del que contiene el producto de reacción (acetona o agua).

En la Tabla III se dan los valores obtenidos calculando la presión parcial a cada presión total P , según la ecuación {6}. En esta Tabla:

P_a = presión atmosférica, en mm Hg

$T^\circ K$ = temperatura del baño termostático del reactante en $^\circ K$

$T_i^\circ K$ = temperatura del baño termostático del producto de reacción i , en $^\circ K$

p_A' = presión de vapor, a 1 atm, del reactante, en mm Hg

p_i' = presión de vapor, a 1 atm, del producto de reacción i , en mm Hg

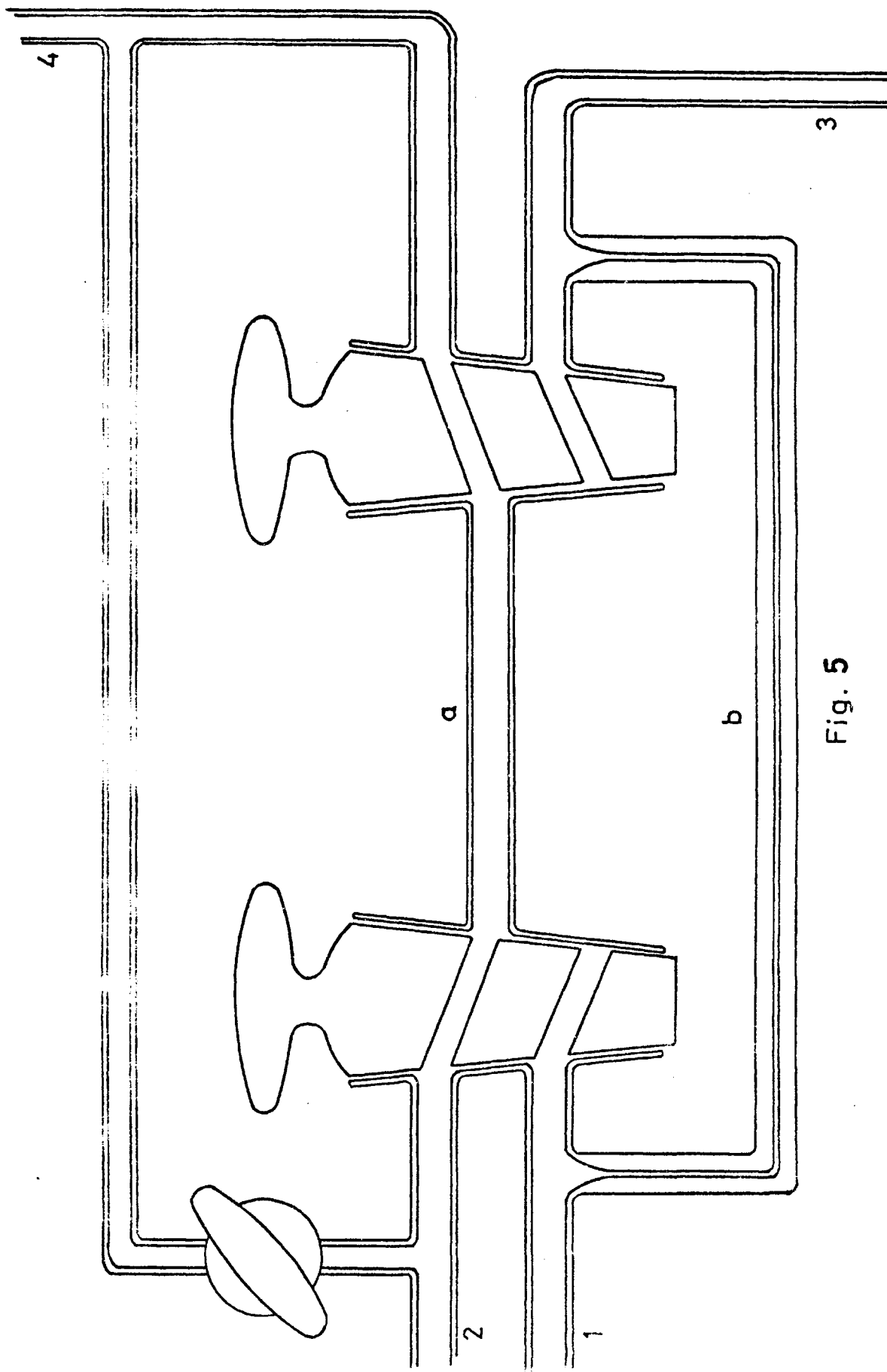


Fig. 5

p_A = presión parcial del reactante, en mm Hg

p_i = presión atmosférica, en mm Hg

T A B L A III

$T^{\circ}K$	$T_i^{\circ}K$	p_A'	p_i'	p_A	p_i
Alimentación:		isopropanol puro		$P_a = 709,0$	
273,36	-	8,45	-	8,29	-
283,66	-	17,46	-	17,30	-
294,46	-	35,37	-	35,20	-
303,56	-	61,67	-	61,52	-
Alimentación:		isopropanol agua		$P_a = 710,1$	
273,36	279,16	8,45	7,00	8,29	6,96
283,26	279,16	17,00	7,00	16,85	6,96
294,46	279,16	35,37	7,00	35,20	6,96
303,56	279,16	61,67	7,00	61,52	6,96
273,36	293,16	8,45	17,43	8,29	17,40
283,36	293,16	17,00	17,43	16,85	17,40
294,46	293,16	33,84	17,43	33,70	17,40
303,56	293,16	62,37	17,43	62,21	17,40
Alimentación:		isopropanol acetona		$P_a = 709,8$	
273,36	243,16	8,45	11,14	8,29	10,97
284,26	243,16	18,10	11,14	18,02	10,97
294,16	243,16	34,70	11,14	34,55	10,97
303,16	243,16	60,25	11,14	60,10	10,97
273,36	253,16	8,45	21,40	8,29	21,23
284,36	253,16	17,00	21,40	16,85	21,23
293,76	253,16	33,84	21,40	33,70	21,23
303,16	253,16	60,25	21,40	60,10	21,23

T A B L A III (continuación)

$T^{\circ}K$	$T_i^{\circ}K$	p_A'	p_i'	p_A	p_i
Alimentación: isopropanol hidrógeno				$p_a = 708,5$	
273,36	-	8,45	-	8,28	-
283,66	-	17,46	-	17,29	-
294,46	-	35,37	-	35,20	-
303,16	-	60,25	-	60,10	-
273,36	-	8,45	-	8,28	-
283,26	-	17,00	-	16,84	-
294,16	-	34,70	-	34,56	-
303,76	-	62,37	-	62,23	-
Alimentación: isopropanol propileno				$p_a = 706,4$	
273,36	-	8,45	-	8,28	-
283,26	-	17,00	-	16,84	-
294,46	-	35,37	-	35,20	-
303,56	-	61,67	-	61,63	-
273,36	-	8,45	-	8,28	-
283,26	-	17,00	-	16,84	-
294,26	-	35,22	-	35,05	-
303,76	-	62,37	-	62,22	-

En la siguiente Tabla IV se resumen los valores de presiones parciales obtenidos analizando cromatográficamente la muestra contenida en el dosificador, para las mismas condiciones de entrada que en el caso anterior. En esta Tabla las nuevas abreviaciones indican:

Md = moles totales contenidos en el dosificador

Mr = moles de reactante contenidos en el dosificador

Mp = moles de producto i contenidos en el dosificador

Nr = fracción molar de reactante

Np = fracción molar del producto i

T A B L A IV

Md 10 ⁵	Mr 10 ⁶	Mp 10 ⁶	Nr 10 ²	Np 10 ²	P _A	P _i
Alimentación : isopropanol puro					P _a = 709,0	
9,360	1,0998	0,000	1,175	0,000	8,33	0,00
	2,277	0,000	2,433	0,000	17,25	0,00
	4,657	0,000	4,976	0,000	35,28	0,00
	8,132	0,000	8,688	0,000	61,60	0,00
Alimentación: isopropanol agua					P _a = 710,1	
9,374	1,089	0,924	1,162	0,986	8,25	7,00
	2,233	0,917	2,382	0,979	16,92	6,95
	4,653	0,924	4,964	0,986	35,25	7,00
	8,130	0,917	8,673	0,979	61,59	6,95
	1,096	2,290	1,169	2,433	8,30	17,35
	2,219	2,295	2,367	2,447	16,81	17,38
	4,454	2,297	4,752	2,450	33,75	17,40
	8,211	2,298	8,759	2,451	62,20	17,41

T A B L A IV (continuación)

Md 10 ⁵	Mr 10 ⁶	Mp 10 ⁶	Nr 10 ²	Np 10 ²	P _A	P _i
Alimentación:		isopropanol acetona			P _a = 709,8	
9,370	1,099	1,445	1,173	1,542	8,33	10,95
	2,383	1,451	2,543	1,549	18,05	11,00
	4,556	1,450	4,867	1,547	34,51	10,98
	7,944	1,452	8,478	1,549	60,18	11,00
	1,094	2,799	1,171	2,987	8,31	21,20
	2,231	2,799	2,381	2,987	16,90	21,20
	4,448	2,812	4,747	3,001	33,70	21,30
	7,927	2,806	8,460	2,994	60,05	21,25
Alimentación:		isopropanol hidrógeno			P _a = 708,5	
9,353	1,091	2,706	1,166	2,893	8,26	20,50
	2,277	2,699	2,434	2,886	17,25	20,45
	4,666	2,703	4,989	2,890	35,35	20,48
	7,929	2,699	8,477	2,886	60,06	20,45
	1,097	6,627	1,173	7,085	8,31	50,20
	2,234	6,601	2,388	7,057	16,92	50,00
	4,706	6,640	5,031	7,099	35,65	50,30
	8,211	6,614	8,779	7,071	62,20	50,10
Alimentación:		isopropanol propileno			P _a = 706,4	
9,326	1,097	2,779	1,176	2,980	8,31	21,05
	2,218	2,773	2,378	2,973	16,80	21,00
	4,657	2,786	4,994	2,987	35,28	21,10
	8,132	2,777	8,720	2,978	61,60	21,04
	1,089	4,752	1,168	5,096	8,25	36,00
	2,233	4,763	2,394	5,107	16,91	36,08
	4,625	4,765	4,959	5,110	35,03	36,10
	8,208	4,758	8,802	5,102	62,18	36,04

En la siguiente Tabla V se comparan estos valores de presión parcial del reactante, p_A , y productos de reacción, p_i , introducidos en la alimentación calculados y obtenidos experimentalmente utilizando el dosificador. En la última columna se indica la diferencia entre ambos (Δ).

T A B L A V

p_A calc.	p_A exp.	Δ	p_i calc.	p_i exp.	Δ
8,29	8,33	+0,04			
17,30	17,25	+0,05			
35,20	35,28	-0,08			
61,52	61,60	-0,08			
8,29	8,25	+0,04	6,96	7,00	-0,04
16,85	16,92	-0,07	6,96	6,95	-0,01
35,20	35,25	-0,05	6,96	7,00	-0,04
61,52	61,59	-0,07	6,56	6,95	-0,01
8,29	8,30	-0,01	17,40	17,35	+0,05
16,85	16,81	+0,04	17,40	17,38	+0,02
33,70	33,75	-0,05	17,40	17,40	0,00
62,21	62,20	-0,01	17,40	17,41	-0,01
8,29	8,33	-0,04	10,97	10,95	+0,02
18,02	18,05	-0,03	10,97	11,00	-0,03
34,55	34,51	+0,04	10,97	10,98	-0,01
60,10	60,18	-0,08	10,97	11,00	-0,03

T A B L A V (continuación)

p_A calc.	p_A exp.	Δ	p_i calc.	p_i exp.	Δ
8,29	8,31	-0,02	21,23	21,20	+0,03
16,85	16,90	-0,05	21,23	21,20	+0,03
33,70	33,70	0,00	21,23	21,30	-0,07
60,10	60,05	+0,05	21,23	21,25	-0,02
8,28	8,26	+0,02			
17,29	17,25	+0,04			
35,20	35,35	-0,15			
60,10	60,06	+0,04			
8,28	8,31	-0,03			
16,84	16,92	-0,08			
34,56	35,65	-1,09			
62,23	62,20	+0,03			
8,28	8,31	-0,03			
16,84	16,80	+0,04			
35,20	35,28	-0,08			
61,63	61,60	+0,03			
8,28	8,25	+0,03			
16,84	16,91	-0,07			
35,05	35,03	+0,02			
62,22	62,18	+0,04			

Como puede verse la diferencia entre ambos valores es pequeña y confirma el correcto funcionamiento del dosificador.

II.1.d.- Reactor y horno de calefacción

El reactor A, representado en la Fig. 6, está construido con un tubo de vidrio Pyrex de 0,30 cm. de diámetro interior y de unos 5 cm. de longitud. El resto del tubo es de 0,90 cm. de diámetro interior. El catalizador se coloca entre dos tapones de lana de cuarzo en el centro de la parte estrecha del reactor. El termopar de Chromel-Alumel, que no cabe dentro del reactor, se coloca en el exterior sujetándolo de tal forma que el punto de soldadura toque el vidrío en el lugar donde está colocado el lecho catalítico.

El horno de calefacción D tiene un núcleo de hierrro a, de 1,2 cm. de diámetro interior, 0,15 cm. de espesor de paredes y 30 cm. de longitud, sobre el cual está arrollada una resistencia de calefacción de 35 ohmios. En la parte central de este núcleo, correspondiente al lugar donde estará el catalizador, entre las espiras de la resistencia de calefacción está arrollado el termómetro de platino (signos xxxx en el dibujo de la Fig. 6). El núcleo de hierro está colocado concéntricamente dentro de un tubo de refractario b, de 0,6 cm. de espesor de pared, 5 cm. de diámetro exterior y 26 cm. de longitud, y éste, a su vez, dentro de la armadura de aluminio que en su cara interior está aislada por cartón de amianto, c, de 1 cm. de espesor. El conjunto se mantiene fijo mediante anillos de cartón de amianto d.

El termómetro de platino, que es el elemento sensible del regulador electrónico de temperatura, se ha construido con hilo de 0,08 cm. de diámetro, formando primeramente una espiral de 0,10 cm. de diámetro y, luego esta espiral, convenientemente estirada, se ha arrollado sobre el núcleo de hierro. Tiene una resistencia de 36 ohmios.

El núcleo de hierro está aislado de los arrollamientos por una capa de papel de amianto. Las espiras están fijadas firmemente por unos puntos de cemento de alúmina.

La disposición del aislamiento térmico de este horno permite cambios de temperaturas relativamente rápidos como puede verse en los datos en la Tabla VI. Por otra parte, el perfil de temperaturas es correcto y satisfactorio.

T A B L A VI

Variación de la temperatura del reactor, en °C	Tiempo tardado, segundos
De 500 a 466	10
De 466 a 418	75
De 418 a 300	300
De 300 a 177	420
De 177 a 100	560

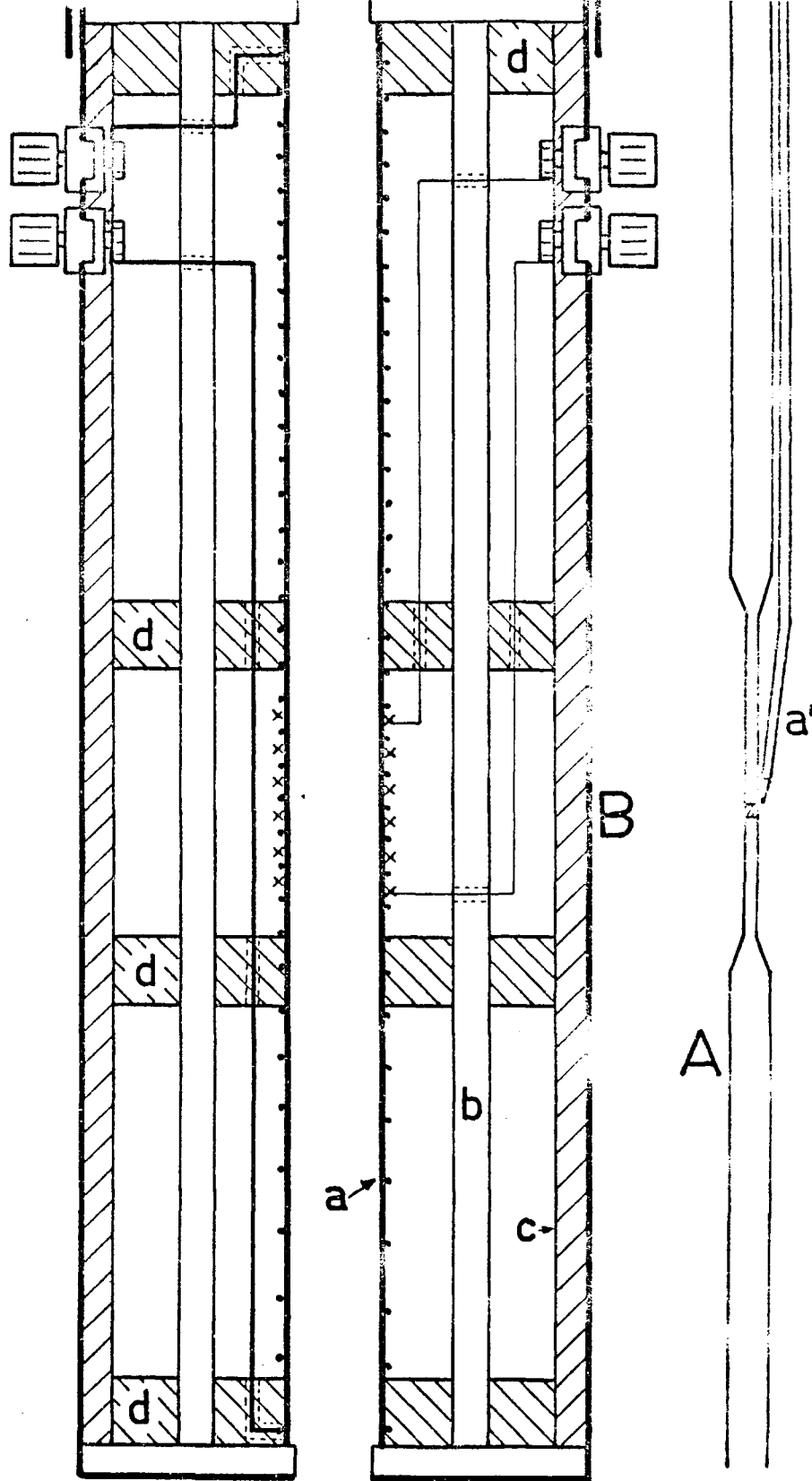


Fig. 6

La temperatura del horno eléctrico se regula electrónicamente mediante un circuito de Thyrathron (16) cuyo esquema puede verse en la Fig. 7.

Para facilitar el trabajo se ha calibrado el regulador de temperaturas determinando la temperatura del horno del reactor frente al valor de la resistencia variable del puente del regulador. Los datos obtenidos se dan en la Tabla VII.

T A B L A VII

Resistencia del circuito electrónico, en ohmios	mV	Temperatura reactor, en °C
40	4,10	100
42	5,33	130
45	7,20	177
48	9,18	226
50	10,57	260
52,5	12,22	300
55	13,79	338
57	15,13	370
60	17,16	418
63	19,19	466
65	20,65	500



Durante las medidas experimentales, la variación máxima de temperatura, una vez estabilizada, ha sido de $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$.

II.1.e.- Análisis de los productos de la reacción

Todos los análisis se han efectuado por cromatografía de gases, empleando un cromatografo modelo F-6 de Perkin Elmer, cuyo sistema original de entrada y salida de gases ha sido modificado para adaptarlo al aparato, como se indica en la Fig. 1. El área de los picos cromatográficos se ha medido con un integrador D-24 de Perkin Elmer.

Se ha obtenido una separación satisfactoria entre los picos de isopropanol y los productos de la reacción con una columna de cobre de 2 metros de longitud y 0,4 cm. de diámetro interior, rellena de Chromosorb P (60-80 mallas/cm²) con di-2-etil-hexil ester del ácido sebácico como fase estacionaria. Los análisis se han efectuado en las siguientes condiciones: temperatura de la columna 100°C, temperatura del detector 150°C y el flujo de gas portador 40 c.c./min.

Periódicamente se ha limpiado la columna pasando helio a la temperatura de 150°C, durante 4 horas, y manteniendo el detector a 200°C.

Con objeto de poder interpretar cuantitativamente los resultados de los análisis, es necesario efectuar un calibrado para cada uno de los productos. Este consiste en hacer pasar por la columna cromatográfica cantidades variables, conocidas, de sustancias puras, para obtener en el integrador di-

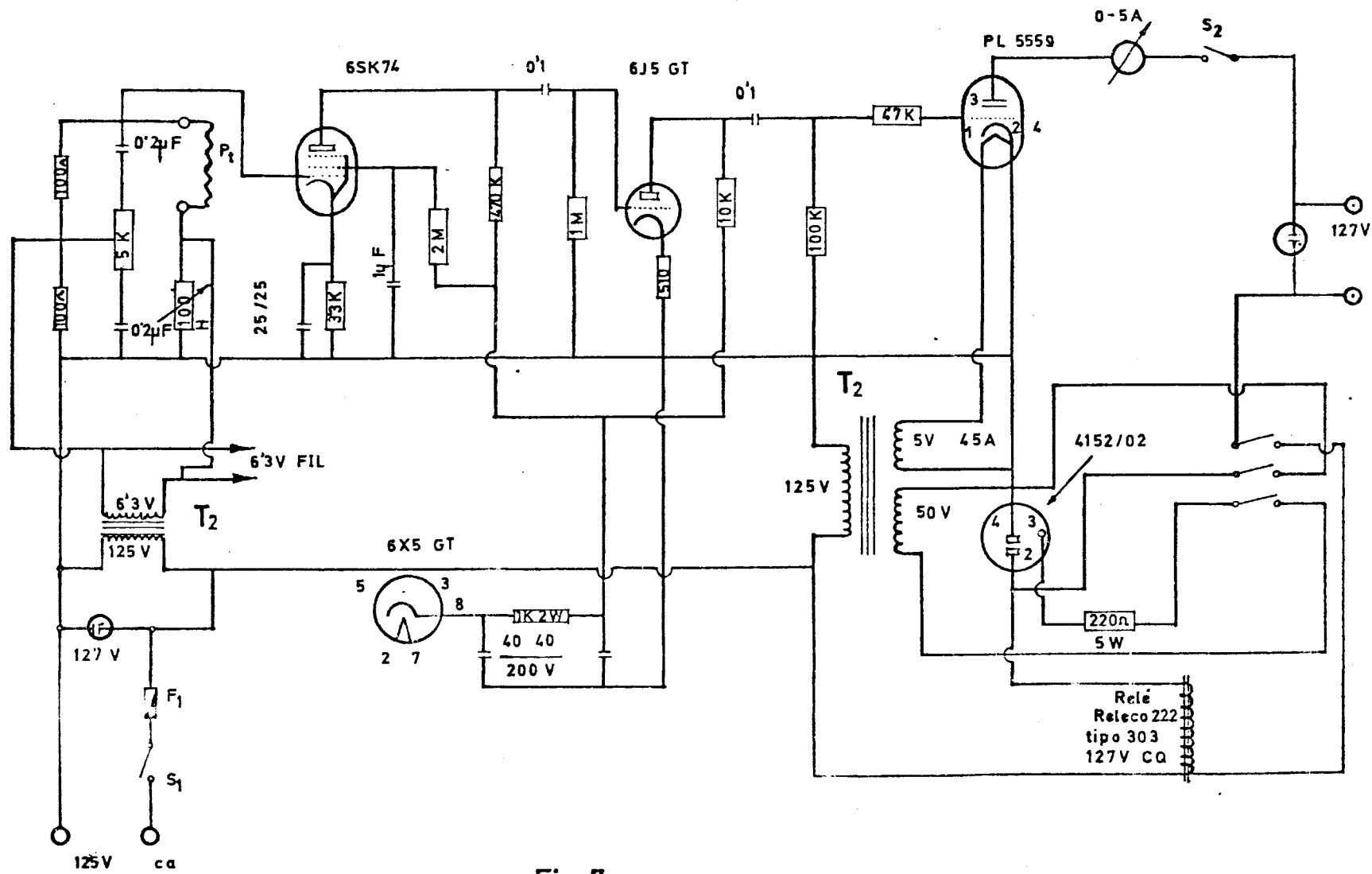


Fig-7

ferentes números de impulsos. Los calibrados se han realiza
do bajo las mismas condiciones en que se han hecho las expe
riencias.

El calibrado de las sustancias líquidas se ha lleva
do a cabo utilizando una microjeringa Hamilton graduada en
décimas de microlitro y con un volumen total de 10 microli-
tros. El de los gases, se ha realizado usando una jeringa
de gases, también Hamilton, con un volumen total de 2,5 cc.

Los productos usados en los calibrados fueron de ca
lidad purísimos o para análisis. Para el calibrado del agua
se usó agua bidestilada. Los productos gaseosos, propileno
e hidrógeno, fueron suministrados por la Sociedad Española
de Oxígeno, S.A. y de pureza ya citada en el apartado II.1.a.

En las Tablas VIII y IX se dan los resultados de
uno de los calibrados efectuados durante este trabajo. Las
condiciones del calibrado fueron:

temperatura de la columna: 100°C

temperatura del detector: 150°C

flujo del gas portador, helio: 40 cm³/min

sensibilidad del aparato: 1/4

T A B L A VIII

Calibrado de isopropanol

Microlitros inyectados (moles. 10^{-5})	Número de cuentas 10^5	Valor medio de cuentas 10^5
0,40 (0,523)	0,728	0,725
	0,703	
	0,716	
	0,749	
	0,719	
	0,709	
	0,745	
	0,734	
	0,701	
	0,723	
	0,720	
	0,756	
0,50 (0,654)	0,890	0,921
	0,959	
	0,911	
	0,895	
	0,920	
	0,892	
	0,943	
	0,929	
	0,931	
	0,935	
	0,926	

T A B L A VIII (continuación)

Calibrado de isopropanol

Microlitros inyectados (moles. 10^{-5})	Número de cuentas 10^5	Valor medio de cuentas 10^5
0,80 (1,047)	1,444	
	1,435	
	1,455	
	1,437	
	1,463	
	1,482	
	1,442	
	1,471	
	1,425	
	1,469	
	1,452	
	1,455	1,452
1,00 (1,309)	1,833	
	1,823	
	1,800	
	1,861	
	1,839	
	1,844	
	1,857	
	1,825	
	1,843	
	1,865	
	1,849	
	1,815	1,837
	1,813	
	1,833	
	1,795	
	1,793	
	1,877	

T A B L A VIII (continuación)
Calibrado de isopropanol

Microlitros inyectados (moles. 10^{-5})	Número de cuentas 10^5	Valor medio de cuentas 10^5
	1,862	
	1,880	
	1,841	
	1,798	
	1,835	
	1,845	
1,50	2,722	
	2,788	
	2,758	
	2,773	
	2,735	
(1,963)	2,748	
	2,710	
	2,734	
	2,803	
	2,750	
	2,753	
	2,755	2,753
2,00	3,700	
	3,644	
	3,619	
	3,676	
	3,675	
(2,618)	3,642	
	3,708	
	3,660	
	3,668	
	3,664	
	3,672	
	3,666	3,666

T A B L A IX

Calibrado de acetona

Microlitros inyectados (moles. 10^{-5})	Número de cuentas 10^5	Valor medio de cuentas 10^5
0,40	0,727	
	0,743	
	0,757	
	0,742	
(0,544)	0,726	
	0,710	
	0,714	
	0,725	
	0,693	
	0,696	
	0,645	
	0,693	
	0,708	
	0,708	
	0,744	0,715
0,50	0,910	
	0,904	
	0,899	
	0,897	
	0,883	
(0,680)	0,870	
	0,876	
	0,761	
	0,939	
	0,945	
	0,932	
	0,915	
	0,892	0,894

T A B L A IX (continuación)

Calibrado de acetona

Microlitos inyectados (moles. 10^{-5})	Número de cuentas 10^5	Valor medio de cuentas 10^5
0,80	1,525	
	1,470	
	1,498	
	1,432	
	1,440	
(1,088)	1,596	
	1,555	
	1,578	
	1,541	
	1,523	
	1,556	1,519
1,00	1,788	
	1,769	
	1,743	
	1,930	
	1,849	
(1,360)	1,845	
	1,874	
	1,855	
	1,878	
	1,839	
	1,855	
	1,880	
	1,879	
	1,961	
	1,861	
	1,793	1,850

T A B L A IX (continuación)

Calibrado de acetona

Microlitros inyectados (moles. 10^{-5})	Número de cuentas 10^5	Valor medio de cuentas 10^5
1,50 (2,040)	2,679	
	2,738	
	2,646	
	2,949	
	2,847	
	2,893	
	2,667	
	2,932	
	2,953	
	2,824	
	2,656	
	2,972	2,813
2,00 (2,720)	3,916	
	3,830	
	3,732	
	3,736	
	3,698	
	3,707	
	3,709	
	3,688	
	3,653	
	3,661	
	3,764	
	3,854	
	3,844	
	3,956	
	3,970	3,781

El calibrado del propileno no se ha podido realizar con la sensibilidad del aparato utilizada en calibrados anteriores, puesto que las jeringas Hamilton para gases eran $2,5 \text{ cm}^3$ de volumen total. Los picos resultaban demasiado grandes para la capacidad del Integrador D 24. Por ello, una vez comprobada la linealidad del aparato, las medidas se efectuaron con sensibilidades más bajas, refiriéndose posteriormente a la sensibilidad $1/4$.

T A B L A X

Calibrado de propileno

cm^3 inyectados (moles. 10^{-5})	Número de cuentas	Valor medio del número de cuentas	Número de cuentas referidas a sensibilidad $1/4$ 10^5
Sensibilidad 64			
0,5 (1,935)	12596		
	12478		
	12354		
	12492		
	12323		
	12625		
	12378		
	12314	12445	1,990
Sensibilidad 256			
0,5	3067		
	3007		
	3169		
	3135		
	3204		

T A B L A X (continuación)

Calibrado de propileno

cm^3 inyectados (moles. 10^{-5})	Número de cuentas	Valor medio del número de cuentas	Número de cuen- tas referidas a sensibilidad $1/4$ 10^5
Sensibilidad 256			
0,5	3157		
	2979		
	3106		
	3132		
	3118	3107	1,998
Sensibilidad 32			
0,5	24917		
	24792		
	24913		
	24738		
	24374		
	24970		
	24358	24730	1,978
			Valor medio:
			1,985
Sensibilidad 64			
1,0	24732		
	24693		
	24782		
	25003		
(3,870)	25087		
	25034		
	24975	24900	3,984

T A B L A X (continuación)

Calibrado de propileno

cm ³ inyectados (moles.10 ⁻⁵)	Número de cuentas	Valor medio del número de cuentas	Número de cuen- tas referidas a sensibilidad 1/4 10 ⁵
Sensibilidad 256			
1,0	6200		
	6267		
	6250		
	6202		
	6142		
	6277		
	6166		
	6269		
	6262	6228	3,986
Sensibilidad 32			
1,0	48833		
	50512		
	50499		
	49802		
	50174		
	50272		
	50415		
	50274		
	49062		
	49677		
	50217	49975	3,997
			Valor medio:
			3,987
Sensibilidad 64			
1,25	30826		
(4,837)	31226		

T A B L A X (continuación)

Calibrado de propileno

cm ³ inyectados (moles.10 ⁻⁵)	Número de cuentas	Valor medio del número de cuentas	Número de cuen- tas referidas a sensibilidad 1/4 10 ⁵
Sensibilidad 64			
1,25	31271		
	30887		
	31128		
	30942		
	30934		
	31053	31032	4,965
Sensibilidad 256			
1,25	7781		
	7786		
	7760		
	7663		
	7814		
	7674		
	7800		
	7758	7754	4,962
Sensibilidad 32			
1,25	97918		
	97411		
	97562		
	97507		
	97773	97634	5,001
			Valor medio:
			4,976

T A B L A X (continuación)

Calibrado de propileno

cm ³ inyectados (moles.10 ⁻⁵)	Número de cuentas	Valor medio del número de cuentas	Número de cuen- tas referidas a sensibilidad 1/4 10 ⁵
Sensibilidad 64			
1,50	36702		
	36702		
	36918		
	36880		
(5,805)	36701		
	36871		
	36825		
	37226		
	36798	36847	5,896
Sensibilidad 256			
1,50	9267		
	9311		
	9247		
	9259	9271	5,933
Sensibilidad 32			
1,50	75031		
	74781		
	74125		
	74222		
	74233		
	73594		
	72454		
	74900		
	75037		
	74268	74264	5,941
			Valor medio: 5,923

T A B L A X (continuación)

Calibrado de propileno

cm ³ inyectados (moles.10 ⁻⁵)	Número de cuentas	Valor medio del número de cuentas	Número de cuen- tas referidas a sensibilidad 1/4 10 ⁵
Sensibilidad 64			
1,75	41854		
	42458		
	42368		
	42331		
	42142	42331	6,773
Sensibilidad 256			
1,75	10683		
	10731		
	10703		
	10729		
	10615	10692	6,842
Sensibilidad 32			
1,75	85206		
	85876		
	85444		
	86047		
	85822	85679	6,844
			Valor medio:
			6,843
Sensibilidad 64			
2,00	48160		
	48193		
(7,740)	48656		

T A B L A X (continuación)
Calibrado de propileno

cm^3 inyectados (moles. 10^{-5})	Número de cuentas	Valor medio del número de cuentas	Número de cuen- tas referidas a sensibilidad $1/4$ 10^5
Sensibilidad 64			
2,00	48284		
	47946		
	47815		
	48549		
	48496		
	48283		
	48392	48477	7,750
Sensibilidad 256			
2,00	12125		
	12083		
	12237		
	12086		
	12074		
	12167	12128	7,763
Sensibilidad 32			
	97918		
	97411		
	97562		
	97507		
	97773	97634	7,810
			Valor medio: 7,786

Los valores medios de las experiencias se ajustaron, por el método de mínimos cuadrados, a una recta $y = mx$, que relaciona el área del pico cromatográfico (x), expresado el número de impulsos eléctricos, con el número de moles (y). Así se obtienen, para esta serie de calibrados, las siguientes ecuaciones

para isopropanol $y = 0,714 \cdot 10^{-10} \times \text{moles}$

para acetona $y = 0,729 \cdot 10^{-10} \times \text{moles}$

para propileno $y = 0,983 \cdot 10^{-10} \times \text{moles}$

La representación gráfica de estas tres rectas puede verse en la Fig. 8.

Para cada uno de los coeficientes se ha calculado el error medio standard. En la Tabla XI se exponen los datos necesarios, para el caso del isopropanol, y, a continuación el cálculo efectuado:

T A B L A XI

n	cuentas $x_i \cdot 10^{-5}$	moles $y_i \cdot 10^{-5}$	$x_i^2 \cdot 10^{10}$	$y_i \text{ cal.}$ $\cdot 10^{-5}$	$d_i \cdot 10^{-5}$	$d_i \cdot 10^{-14}$
1	0,725	0,523	0,525	0,518	0,005	0,25
2	0,921	0,654	0,848	0,658	-0,004	0,16
3	1,452	1,047	2,108	1,037	0,010	1,00
4	1,837	1,309	3,374	1,303	0,006	0,36
5	2,753	1,963	7,579	1,967	-0,004	0,16
6	3,666	2,618	13,439	2,619	-0,001	0,01
Σ	11,354	8,114	27,873			1,94

$$m = \frac{\sum y_i}{\sum x_i} = \frac{8,114 \cdot 10^{-5}}{11,354 \cdot 10^5} = 0,7146 \cdot 10^{-10}$$

$$\sigma_y = 10^{-7} \frac{1,94}{6} = 10^{-7} \cdot 0,3233 = 0,57 \cdot 10^{-7}$$

$$\sigma_m = 0,57 \cdot 10^{-12} \frac{7}{7 \cdot 27,873 - 128,913} =$$

$$= 0,57 \cdot 10^{-12} \cdot 0,1057 = 0,57 \cdot 0,32 \cdot 10^{-12} =$$

$$= 0,002 \cdot 10^{-10}$$

Con ello, el valor de la pendiente será:

$$m = (0,714 \pm 0,002) \cdot 10^{-10}$$

Análogamente resulta para la acetona e isopropanol, respectivamente:

$$m = (0,729 \pm 0,006) \cdot 10^{-10}$$

$$m = (0,983 \pm 0,003) \cdot 10^{-10}$$

La eficacia de la columna cromatográfica varía con el uso y por ello se han repetido los calibrados periódicamente. En la siguiente Tabla XII, se dan los valores de las

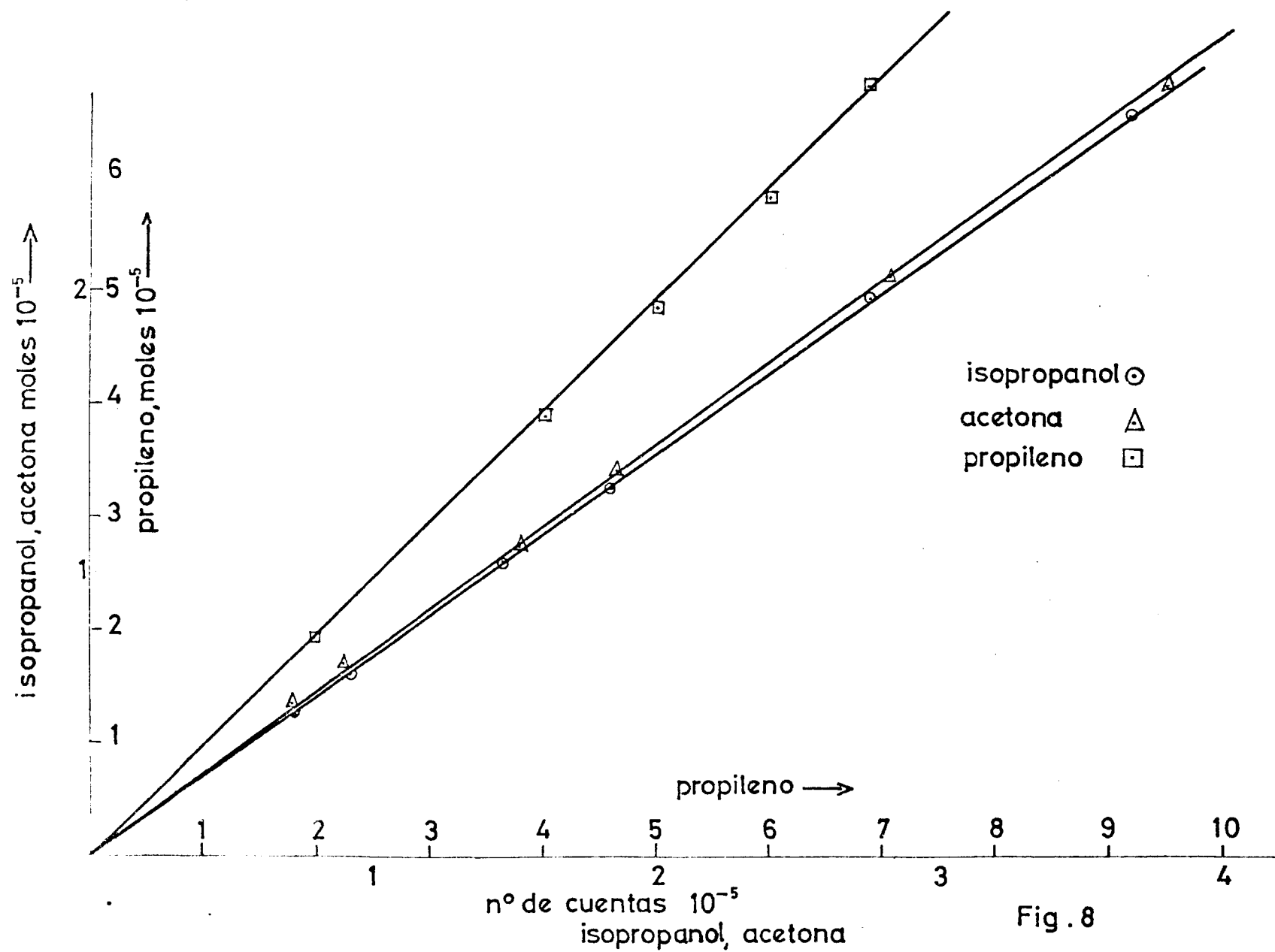


Fig. 8

pendientes, obtenidos en el transcurso de éste trabajo.

T A B L A XII

isopropanol m.10 ⁻¹⁰	acetona m.10 ⁻¹⁰	propileno m.10 ⁻¹⁰
0,702 ± 0,002	0,713 ± 0,006	0,929 ± 0,003
0,711 ± 0,003	0,708 ± 0,005	0,841 ± 0,009
0,708 ± 0,002	0,716 ± 0,006	0,922 ± 0,003
0,706 ± 0,003	0,642 ± 0,008	0,937 ± 0,003

II.2.- Preparación del catalizador

La estructura, propiedades físicas y actividad de un catalizador dependen del método y condiciones de su preparación. Cuando se emplean compuestos, disponibles en el comercio, como catalizadores, generalmente no se conoce la historia de su preparación. Esto suele ser una de las causas de las discrepancias entre los resultados obtenidos con un mismo catalizador, pero suministrado por distintas casas comerciales. Por ello, el catalizador usado en este caso, se ha preparado a partir del mismo compuesto comercial, pero siguiendo un método que a continuación se describe con detalle.

Unos 10 gr. de Óxido de praseodimio de la casa Koch - Light Ltd., Inglaterra, de 99,9% de pureza, (siendo las demás impurezas: Ca 0,2% , Cu 0,5% , Ni 0,2% , y Si 0,1%) se disuelven en 240 cm³ de ácido nítrico, Merck, para análisis, diluido (160 cm³ de HNO₃ al 65% y 80 cm³ de agua bidestilada). Una vez disuelto se precipitó el hidróxido con NH₄OH diluido, de la casa Merck, para análisis (120 cm³ de NH₄OH al 25% y 120 cm³ de agua bidestilada) agitando continuamente. El pH final debe ser 7-8. El precipitado se calienta ligeramente y se filtra por un Buchner. El precipitado se lava varias veces con agua bidestilada y luego se recoge en una navecilla de porcelana. Este se seca en un horno eléctrico y en corriente de aire seco, durante 8 horas a 120°C. Una vez seco se pulveriza y tamiza entre 30 y 60 mallas/cm². El catalizador tamizado se descompone, en el horno eléctrico durante 4 horas a 400°C y en corriente de aire seco.

Finalmente el catalizador se sinteriza durante 4 horas a 600°C, también en corriente de aire seco.

La cantidad de catalizador utilizado en todas las experiencias ha sido de 0,2960 gramos.

Antes de cada serie de medidas el catalizador se ha sometido a un tratamiento con el fin de obtener estados iniciales de su superficie comparables.

Para ello se hacen pasar $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ de oxígeno seco durante 1 hora y a 500°C y, al cabo de este tiempo, se sustituye el oxígeno por helio y se deja enfriar lentamente (unas 12 horas) hasta alcanzar la temperatura de 200°C .

A continuación se eleva la temperatura del reactor a 400°C y se hace pasar isopropanol ($6-7 \cdot 10^{-5} \text{ moles/min.gr.}$) durante unas 4 horas. La velocidad de reacción varía a lo largo de este tiempo hasta estabilizarse en un valor. La cantidad total de hidrógeno y agua formados, en este intervalo de tiempo, es de unos 30 cm^3 y 125 cm^3 , respectivamente.

Una vez estabilizada la velocidad de reacción, se comienzan las medidas a temperatura elegida y con isopropanol puro o sus mezclas con productos de la reacción.

Se ha comprobado en repetidos ensayos que este tratamiento previo conduce a medidas reproducibles, por lo que se ha elegido como standard.

II.3.- Ejemplo de una experiencia

Se llena el depósito del saturador hasta el enrase

(aproximadamente tres cuartas partes de la capacidad total) con el isopropanol, y el baño termostático con agua y hielo. Cuando es necesario introducir en la alimentación un producto líquido, agua o acetona, se llena el segundo saturador con el correspondiente producto y se mantiene a temperatura adecuada regulando su termostato. Los agitadores de los termostatos y el burbujeo del gas portador en el saturador permiten alcanzar rápidamente la temperatura deseada.

Durante este tiempo los gases, saturados de reactante y, en su caso, de un producto de reacción se llevan a la atmósfera. Los hornos eléctricos que contienen las líneas de purificación de gases portadores, una vez encendidos durante las comprobaciones de funcionamiento del aparato no se apagan, excepto en los casos de regeneración de Cu y CuO.

Se procede a calentar el horno del reactor, que en corto tiempo se estabiliza a la temperatura deseada, gracias al regulador electrónico.

Se colocan en los respectivos Dewars el nitrógeno líquido, y se pone en marcha el cromatógrafo con su integrador. Una vez lograda la estabilización del aparato y de los flujos de gases, se da paso a estos por el reactor.

Cada 15 minutos, tiempo límite de un análisis, se manda una muestra al cromatógrafo y con la lectura del in-

tegrador se calcula la conversión en tanto por ciento. Se repite la operación para comprobar la constancia de los resultados. Seguidamente se aumenta la concentración del reactante en el gas portador, aumentando la temperatura del correspondiente saturador. Esto se hace, en principio, añadiendo agua caliente al baño y una vez estabilizada la temperatura, esta se mantiene constante más de media hora, tiempo suficiente para efectuar la medida.

La operación se realiza con seis u ocho concentraciones crecientes. Si se introduce el segundo gas saturado de uno de los reactantes, por comodidad de trabajo, su concentración se mantiene constante.

Conocidos el flujo total del gas portador y la presión de vapor a la temperatura de medida del reactante, su flujo, en moles/min, se calcula por la expresión:

$$F' = \frac{g_t \cdot p}{0,76 RT_b} 10^{-6} \quad (7)$$

donde

g_t = flujo total de gas portador, que en todas las experiencias se ajustó a 40 cm³/min.

p = presión parcial del reactante en mm Hg

R = constante de gases, en atm lit/°K mol

T_b = temperatura del baño termostático del saturador en °K.

y dividiendo este por el peso del catalizador, w , se tendrá el flujo de reactante en moles/minuto por gramo de catalizador.

En el caso de mezclas binarias en la alimentación, las composiciones de las mismas se calcularon por análisis cromatográfico. Suponiendo que se cumple la ley de gases perfectos, y puesto que la presión total, volumen y temperatura son datos conocidos, se puede calcular el número total de moles de la mezcla contenidos en el dosificador. Por consiguiente, y de la definición de la fracción molar, se calculan las presiones parciales.

Por último, las conversiones, expresadas en tanto por uno, multiplicadas por el flujo de alimentación, dan la velocidad de reacción en moles/minuto y gramo de catalizador. En la Tabla XIII se indican las medidas de la reacción de deshidrogenación del isopropanol puro, y en la Tabla XIV, las de deshidrogenación del isopropanol cuando la alimentación consiste en una mezcla de isopropanol y acetonas.

T A B L A XIII

Medida no. P-1

Fecha: 21.I.1968

Peso del catalizador: 0,2960 gramos

Presión atmosférica: 709,0 mm Hg

Reactante: isopropanol puro

t°C: 418

T°K	$p_A \cdot 10^3$	F_t	$F_A \cdot 10^5$	$Md \cdot 10^6$	$Mp \cdot 10^7$	x	$v \cdot 10^6$
273,36	10,881	39,70	6,512	1,092	1,304	11,94	7,775
277,46	14,802	39,70	8,726	1,485	1,540	10,37	9,049
281,66	19,933	40,00	1,655	2,000	1,734	8,67	10,105
287,26	27,195	40,00	5,593	2,729	1,902	6,97	10,868
292,56	41,208	40,00	3,193	4,135	1,985	4,80	11,133
303,56	80,468	40,00	3,651	8,074	1,792	2,22	9,690

siendo:

t°C = temperatura de reacción, en °C

T°K = temperatura del baño del saturador de isopropanol, °K

p_A = presión parcial del reactante, en atm.

F_t = flujo total del gas portador, en cm³/min.

F_A = flujo de reactante, en moles/min.gramo de catalizador

Md = isopropanol contenido en el dosificador, en moles

Mp = acetona producida, en moles

x = conversión, en tanto por ciento

v = velocidad de reacción, en moles/min.gramo de catalizador

T A B L A XIV

Medida: n° P-15

Fecha: 22.II.1968

Peso del catalizador: 0,2960 gramos

Presión atmosférica: 695,5 mm Hg

Reactante: mezcla de isopropanol-acetona

$T_1^{\circ}\text{K} = 237,94^{\circ}\text{K}$

$p_R = 10,0 \cdot 10^{-3} \text{ atm.}$

$Md1 = 1,0033 \cdot 10^{-6} \text{ moles.}$

$t^{\circ}\text{C}: 390$

$T^{\circ}\text{K}$	$p_A \cdot 10^3$	F_t	$F_A \cdot 10^5$	$Md \cdot 10^6$	$Mt \cdot 10^6$	$Mp \cdot 10^8$	x	$v \cdot 10^6$
273,36	10,881	37,40	6,135	1,092	1,029	2,565	2,35	1,442
279,16	16,696	37,45	9,225	1,675	1,038	3,518	2,10	1,937
283,76	22,893	37,45	12,448	2,297	1,046	4,318	1,88	2,340
287,76	30,037	37,45	16,098	3,014	1,053	5,003	1,66	2,672
293,76	42,510	37,50	22,372	4,265	1,061	5,758	1,35	3,020
300,71	68,232	37,45	34,992	6,845	1,068	6,434	0,94	3,289

siendo:

$T_1^{\circ}\text{K} =$ temperatura del baño saturador de la acetona, en $^{\circ}\text{K}$

$p_R =$ presión parcial de acetona, en atm.

$Md1 =$ acetona contenida en el dosificador, en moles

$Mt =$ acetona total analizada, en moles

Las demás abreviaturas tienen el mismo significado que en la Tabla X.

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación se exponen los resultados experimentales, divididos en dos grupos. En el primer grupo se dan los resultados correspondientes a la reacción de deshidrogenación. En la Tabla XV vienen los datos obtenidos con isopropanol puro en la alimentación, y en las Tablas XVI y XVII los obtenidos con mezclas isopropanol-acetona e isopropanol hidrógeno, respectivamente.

En el segundo grupo se dan los resultados obtenidos en la reacción de deshidratación. Los de la Tabla XVIII se refieren a los obtenidos con isopropanol puro en la alimentación, y los de las Tablas XIX y XX, a los obtenidos con mezclas isopropanol-agua e isopropanol-propileno.

En estas Tablas, $t^{\circ}\text{C}$ es la temperatura de reacción, p_A , p_R , p_S , p_W , p_P son las presiones parciales de isopropanol, acetona, hidrógeno, agua y propileno, respectivamente, dadas en atmósferas, y v_1 y v_2 las velocidades de las reacciones de deshidrogenación y deshidratación, respectivamente, expresadas en moles/minuto y gramo de catalizador.

A) Reacción de deshidrogenación:

T A B L A XV

$t^{\circ}\text{C}$	$p_A \cdot 10^2$	$p_R \cdot 10^2$	$p_S \cdot 10^2$	$v_1 \cdot 10^6$
320	1,088	0,000	0,000	1,107
	1,381	0,000	0,000	1,251
	1,805	0,000	0,000	1,382
	2,534	0,000	0,000	1,516
	3,038	0,000	0,000	1,561
	4,252	0,000	0,000	1,569
	7,726	0,000	0,000	1,409
340	1,088	0,000	0,000	1,768
	1,393	0,000	0,000	2,006
	1,780	0,000	0,000	2,221
	2,321	0,000	0,000	2,407
	3,039	0,000	0,000	2,522
	3,967	0,000	0,000	2,599
	6,163	0,000	0,000	2,417
	7,592	0,000	0,000	2,281
355	1,088	0,000	0,000	2,604
	1,393	0,000	0,000	2,941
	1,780	0,000	0,000	3,248
	2,321	0,000	0,000	3,511
	3,039	0,000	0,000	3,671
	3,967	0,000	0,000	3,702
	6,163	0,000	0,000	3,464
	7,592	0,000	0,000	3,247
365	1,088	0,000	0,000	2,960
	1,393	0,000	0,000	3,358
	1,780	0,000	0,000	3,716
	2,321	0,000	0,000	4,026

T A B L A XV (continuación)

$t^{\circ}\text{C}$	$p_A \cdot 10^2$	$p_R \cdot 10^2$	$p_S \cdot 10^2$	$v_1 \cdot 10^6$
365	3,039	0,000	0,000	4,222
	3,967	0,000	0,000	4,270
	6,163	0,000	0,000	4,040
	7,592	0,000	0,000	3,800
375	1,088	0,000	0,000	3,541
	1,384	0,000	0,000	4,003
	1,669	0,000	0,000	4,331
	2,517	0,000	0,000	4,882
	3,890	0,000	0,000	5,067
	5,980	0,000	0,000	4,713
390	1,088	0,000	0,000	4,735
	1,434	0,000	0,000	5,432
	1,910	0,000	0,000	6,071
	2,500	0,000	0,000	6,510
	3,375	0,000	0,000	6,757
	4,363	0,000	0,000	6,733
	8,189	0,000	0,000	5,769
405	1,088	0,000	0,000	6,249
	1,510	0,000	0,000	7,329
	2,302	0,000	0,000	8,429
	3,223	0,000	0,000	8,894
	4,147	0,000	0,000	8,900
	8,235	0,000	0,000	7,663
418	1,088	0,000	0,000	7,775
	1,480	0,000	0,000	9,049
	1,993	0,000	0,000	10,105
	2,719	0,000	0,000	10,868
	4,121	0,000	0,000	11,133
	8,047	0,000	0,000	9,690

T A B L A XVI

$t^{\circ}\text{C}$	$p_A \cdot 10^2$	$p_R \cdot 10^2$	$p_S \cdot 10^2$	$v_l \cdot 10^6$
340	1,099	1,000	0,000	0,1101
	1,554	1,000	0,000	0,1531
	2,242	1,000	0,000	0,2049
	3,601	1,000	0,000	0,2832
	6,017	1,000	0,000	0,3989
	1,088	5,000	0,000	0,2912
	1,670	5,000	0,000	0,4067
	2,289	5,000	0,000	0,5071
	3,004	5,000	0,000	0,5990
	4,251	5,000	0,000	0,7149
	6,823	5,000	0,000	0,8400
355	1,088	5,000	0,000	0,6687
	1,670	5,000	0,000	0,9133
	2,289	5,000	0,000	1,108
	3,004	5,000	0,000	1,272
	4,250	5,000	0,000	1,476
	6,823	5,000	0,000	1,610
	1,099	1,000	0,000	0,2998
	1,554	1,000	0,000	0,4000
	2,242	1,000	0,000	0,5303
	3,601	1,000	0,000	0,7175
	6,017	1,000	0,000	0,8899

T A B L A XVI (continuación)

$t^{\circ}\text{C}$	$p_A \cdot 10^2$	$p_R \cdot 10^2$	$p_S \cdot 10^2$	$v_1 \cdot 10^6$
365	1,088	1,000	0,000	0,4785
	1,670	1,000	0,000	0,6690
	2,289	1,000	0,000	0,8335
	3,004	1,000	0,000	0,9860
	4,251	1,000	0,000	1,180
	6,823	1,000	0,000	1,382
	1,099	5,000	0,000	0,9817
	1,554	5,000	0,000	1,250
	2,242	5,000	0,000	1,555
	3,601	5,000	0,000	1,925
	6,017	5,000	0,000	2,161
375	1,088	1,000	0,000	0,7730
	1,670	1,000	0,000	1,060
	2,289	1,000	0,000	1,294
	3,004	1,000	0,000	1,497
	4,251	1,000	0,000	1,767
	6,823	1,000	0,000	1,995
	1,099	2,000	0,000	0,3303
	1,554	2,000	0,000	0,4424
	2,242	2,000	0,000	0,5786
	3,601	2,000	0,000	0,8120
	6,017	2,000	0,000	1,043

T A B L A XVI (continuación)

$t^{\circ}\text{C}$	$p_A \cdot 10^2$	$p_R \cdot 10^2$	$p_S \cdot 10^2$	$v_1 \cdot 10^6$
375	1,088	3,000	0,000	0,1811
	1,531	3,000	0,000	0,2417
	2,400	3,000	0,000	0,3565
	3,375	3,000	0,000	0,4546
	4,447	3,000	0,000	0,5411
	6,744	3,000	0,000	0,7042
390	1,088	1,000	0,000	1,441
	1,670	1,000	0,000	1,937
	2,289	1,000	0,000	2,340
	3,004	1,000	0,000	2,672
	4,251	1,000	0,000	3,020
	6,823	1,000	0,000	3,280
	1,099	2,000	0,000	0,6913
	1,554	2,000	0,000	0,9019
	2,242	2,000	0,000	1,193
	3,601	2,000	0,000	1,586
	6,017	2,000	0,000	1,964
	1,088	3,000	0,000	0,4075
	1,531	3,000	0,000	0,5103
	2,400	3,000	0,000	0,7405
	3,375	3,000	0,000	0,9961
	4,447	3,000	0,000	1,156
	6,744	3,000	0,000	1,408

T A B L A XVII

$t^{\circ}\text{C}$	$p_A \cdot 10^2$	$p_R \cdot 10^2$	$p_S \cdot 10^2$	$v_1 \cdot 10^6$
340	1,097	0,000	2,000	0,3741
	1,671	0,000	2,000	0,5132
	2,710	0,000	2,000	0,6322
	3,940	0,000	2,000	0,8387
	6,782	0,000	2,000	0,9864
	1,088	0,000	3,500	0,1872
	1,730	0,000	3,500	0,2734
	2,710	0,000	3,500	0,3785
	3,940	0,000	3,500	0,4759
	7,635	0,000	3,500	0,6298
355	1,097	0,000	2,000	1,018
	1,671	0,000	2,000	1,357
	2,710	0,000	2,000	1,747
	3,940	0,000	2,000	1,965
	6,782	0,000	2,000	2,100
	1,088	0,000	3,500	0,6250
	1,730	0,000	3,500	0,8763
	2,710	0,000	3,500	1,140
	3,940	0,000	3,500	1,356
	7,635	0,000	3,500	1,578
	1,131	0,000	5,000	0,4354
	1,755	0,000	5,000	0,6070
	2,534	0,000	5,000	0,7833



T A B L A XVII (continuación)

$t^{\circ}\text{C}$	$p_A \cdot 10^2$	$p_R \cdot 10^2$	$p_S \cdot 10^2$	$v_1 \cdot 10^6$
355	3,696	0,000	5,000	0,9663
	6,823	0,000	5,000	1,215
365	1,097	0,000	2,000	1,520
	1,671	0,000	2,000	1,965
	2,710	0,000	2,000	2,468
	3,940	0,000	2,000	2,730
	6,782	0,000	2,000	2,810
	1,088	0,000	3,500	1,030
	1,730	0,000	3,500	1,410
	2,710	0,000	3,500	1,795
	3,940	0,000	3,500	2,060
	7,635	0,000	3,500	2,251
	1,131	0,000	5,000	0,7672
	1,755	0,000	5,000	1,053
	2,534	0,000	5,000	1,316
	3,696	0,000	5,000	1,570
	6,823	0,000	5,000	1,848
375	1,097	0,000	2,000	2,225
	1,671	0,000	2,000	2,826
	2,710	0,000	2,000	3,431
	3,940	0,000	2,000	3,725
	6,782	0,000	2,000	3,704
	1,088	0,000	3,500	1,652

T A B L A XVII (continuación)

$t^{\circ}\text{C}$	$p_A \cdot 10^2$	$p_R \cdot 10^2$	$p_S \cdot 10^2$	$v_1 \cdot 10^6$
375	1,730	0,000	3,500	2,201
	2,710	0,000	3,500	2,716
	3,940	0,000	3,500	3,046
	7,635	0,000	3,500	3,116
	1,131	0,000	5,000	1,313
	1,755	0,000	5,000	1,756
	2,534	0,000	5,000	2,150
	3,696	0,000	5,000	2,481
	6,823	0,000	5,000	2,744
390	1,097	0,000	2,000	3,684
	1,671	0,000	2,000	4,598
	2,710	0,000	2,000	5,434
	3,940	0,000	2,000	6,736
	6,782	0,000	2,000	5,498
	1,088	0,000	3,500	3,081
	1,730	0,000	3,500	3,994
	2,710	0,000	3,500	4,745
	3,940	0,000	3,500	5,113
	7,635	0,000	3,500	4,902
	1,131	0,000	5,000	2,698
	1,755	0,000	5,000	3,490
	2,534	0,000	5,000	4,086
	3,696	0,000	5,000	4,524
	6,823	0,000	5,000	4,627

B) Reacción de deshidratación:

T A B L A XVIII

$t^{\circ}\text{C}$	$P_A \cdot 10^2$	$P_W \cdot 10^2$	$P_P \cdot 10^2$	$v_2 \cdot 10^6$
320	1,088	0,000	0,000	1,114
	1,381	0,000	0,000	1,311
	1,805	0,000	0,000	1,525
	2,534	0,000	0,000	1,795
	3,308	0,000	0,000	1,952
	4,252	0,000	0,000	2,061
	7,726	0,000	0,000	2,072
340	1,088	0,000	0,000	2,631
	1,386	0,000	0,000	3,073
	1,775	0,000	0,000	3,546
	2,296	0,000	0,000	4,000
	3,204	0,000	0,000	4,521
	4,201	0,000	0,000	4,787
	7,636	0,000	0,000	4,829
355	1,088	0,000	0,000	4,594
	1,375	0,000	0,000	5,332
	1,756	0,000	0,000	6,128
	2,212	0,000	0,000	6,854
	3,019	0,000	0,000	7,690
	4,201	0,000	0,000	8,275
	8,381	0,000	0,000	8,145
365	1,088	0,000	0,000	6,412
	1,393	0,000	0,000	7,513
	1,780	0,000	0,000	8,611
	2,321	0,000	0,000	9,754
	3,039	0,000	0,000	10,72

T A B L A XVIII (continuación)

$t^{\circ}\text{C}$	$p_A \cdot 10^2$	$p_W \cdot 10^2$	$p_P \cdot 10^2$	$v_2 \cdot 10^6$
365	3,967	0,000	0,000	11,41
	6,163	0,000	0,000	11,71
	7,592	0,000	0,000	11,47
375	1,088	0,000	0,000	9,308
	1,384	0,000	0,000	10,84
	1,670	0,000	0,000	12,06
	2,517	0,000	0,000	14,56
	3,890	0,000	0,000	16,41
	5,980	0,000	0,000	16,95
390	1,088	0,000	0,000	15,32
	1,434	0,000	0,000	18,22
	1,910	0,000	0,000	21,22
	2,500	0,000	0,000	23,81
	3,375	0,000	0,000	26,09
	4,369	0,000	0,000	27,30
	8,189	0,000	0,000	26,54
405	1,088	0,000	0,000	24,53
	1,510	0,000	0,000	30,02
	2,302	0,000	0,000	36,78
	3,223	0,000	0,000	41,05
	4,147	0,000	0,000	43,06
418	1,088	0,000	0,000	35,85
	1,480	0,000	0,000	43,30
	1,993	0,000	0,000	50,38
	2,719	0,000	0,000	56,87
	4,121	0,000	0,000	62,39
	8,047	0,000	0,000	60,67

T A B L A XIX

$t^{\circ}\text{C}$	$p_A \cdot 10^2$	$p_W \cdot 10^2$	$p_P \cdot 10^2$	$v_2 \cdot 10^6$
340	1,131	3,052	0,000	0,1785
	1,755	3,052	0,000	0,2710
	2,534	3,052	0,000	0,3686
	3,696	3,052	0,000	0,4831
	6,823	3,052	0,000	0,7450
	1,088	1,737	0,000	0,3735
	1,730	1,737	0,000	0,5604
	2,710	1,737	0,000	0,7805
	3,940	1,737	0,000	1,016
	7,635	1,737	0,000	1,412
	1,097	7,026	0,000	0,9545
	1,671	7,026	0,000	1,317
	2,710	7,026	0,000	1,811
	3,940	7,026	0,000	2,194
	6,782	7,026	0,000	2,635
355	1,097	7,026	0,000	1,988
	1,671	7,026	0,000	2,715
	2,710	7,026	0,000	3,655
	3,940	7,026	0,000	4,365
	6,782	7,026	0,000	5,079
	1,088	1,737	0,000	0,8693
	1,730	1,737	0,000	1,263
	2,710	1,737	0,000	1,779
	3,940	1,737	0,000	2,245
	7,635	1,737	0,000	2,991

T A B L A XIX (continuación)

$t^{\circ}\text{C}$	$p_A \cdot 10^2$	$p_W \cdot 10^2$	$p_P \cdot 10^2$	$v_2 \cdot 10^6$
355	1,131	3,052	0,000	0,4426
	1,755	3,052	0,000	0,6503
	2,534	3,052	0,000	0,8755
	3,696	3,052	0,000	1,164
	6,823	3,052	0,000	1,686
365	1,097	7,026	0,000	3,107
	1,671	7,026	0,000	4,214
	2,710	7,026	0,000	5,627
	3,940	7,026	0,000	6,650
	6,782	7,026	0,000	7,561
	1,088	1,737	0,000	1,465
	1,730	1,737	0,000	2,129
	2,710	1,737	0,000	2,935
	3,940	1,737	0,000	3,668
	7,635	1,737	0,000	4,777
	1,131	3,052	0,000	0,7803
	1,755	3,052	0,000	1,138
	2,534	3,052	0,000	1,520
	3,696	3,052	0,000	1,976
	6,823	3,052	0,000	2,823
375	1,097	7,026	0,000	5,027
	1,671	7,026	0,000	6,776
	2,710	7,026	0,000	8,945
	3,940	7,026	0,000	10,44
	6,782	7,026	0,000	11,72

T A B L A XIX (continuación)

$t^{\circ}\text{C}$	$p_A \cdot 10^2$	$p_W \cdot 10^2$	$p_P \cdot 10^2$	$v_2 \cdot 10^6$
375	1,088	1,737	0,000	2,572
	1,730	1,737	0,000	1,699
	2,710	1,737	0,000	5,026
	3,940	1,737	0,000	6,181
	7,635	1,737	0,000	7,809
	1,131	3,052	0,000	1,442
	1,755	3,052	0,000	2,081
	2,534	3,052	0,000	2,749
	3,696	3,052	0,000	3,558
	6,823	3,052	0,000	4,902
390	1,097	7,026	0,000	9,084
	1,671	7,026	0,000	12,14
	2,710	7,026	0,000	15,87
	3,940	7,026	0,000	18,35
	6,782	7,026	0,000	20,20
	1,088	1,737	0,000	5,007
	1,730	1,737	0,000	7,133
	2,710	1,737	0,000	9,569
	3,940	1,737	0,000	11,63
	7,635	1,737	0,000	14,21
	1,131	3,052	0,000	2,953
	1,755	3,052	0,000	4,229
	2,534	3,052	0,000	5,543
	3,696	3,052	0,000	7,062
	6,823	3,052	0,000	9,428

T A B L A XX

$t^{\circ}\text{C}$	$p_A \cdot 10^2$	$p_W \cdot 10^2$	$p_P \cdot 10^2$	$v_2 \cdot 10^5$
340	1,088	0,000	2,105	2,601
	1,670	0,000	2,105	3,395
	2,289	0,000	2,105	3,971
	3,004	0,000	2,105	4,395
	4,251	0,000	2,105	4,765
	6,823	0,000	2,105	4,864
	1,099	0,000	3,684	2,594
	1,554	0,000	3,684	3,233
	2,242	0,000	3,684	3,905
	3,601	0,000	3,684	4,589
	6,017	0,000	3,684	4,619
	1,088	0,000	5,000	2,561
	1,531	0,000	5,000	3,187
	2,400	0,000	5,000	4,004
	3,375	0,000	5,000	4,400
	4,447	0,000	5,000	4,717
	6,744	0,000	5,000	4,819
355	1,088	0,000	2,105	4,454
	1,670	0,000	2,105	5,812
	2,289	0,000	2,105	6,784
	3,004	0,000	2,105	7,592
	4,251	0,000	2,105	8,143
	6,823	0,000	2,105	8,258
	1,099	0,000	3,684	4,387
	1,554	0,000	3,684	5,461
	2,242	0,000	3,684	6,593
	3,601	0,000	3,684	7,761
	6,017	0,000	3,684	8,224
	1,088	0,000	5,000	4,287

T A B L A XX (continuación)

$t^{\circ}\text{C}$	$p_A \cdot 10^2$	$p_W \cdot 10^2$	$p_P \cdot 10^2$	$v_2 \cdot 10^6$
	1,531	0,000	5,000	5,327
	2,400	0,000	5,000	6,692
	3,375	0,000	5,000	7,521
	4,447	0,000	5,000	7,969
	6,744	0,000	5,000	8,080
365	1,088	0,000	2,105	6,209
	1,670	0,000	2,105	9,253
	2,289	0,000	2,105	9,423
	3,004	0,000	2,105	10,41
	4,251	0,000	2,105	11,27
	6,823	0,000	2,105	11,44
	1,098	0,000	3,684	5,916
	1,554	0,000	3,684	7,377
	2,242	0,000	3,684	8,908
	3,601	0,000	3,684	10,52
	6,017	0,000	3,684	11,14
	1,088	0,000	5,000	5,698
	1,531	0,000	5,000	7,100
	2,400	0,000	5,000	8,954
	3,375	0,000	5,000	10,10
	4,447	0,000	5,000	10,72
	6,744	0,000	5,000	10,93
375	1,088	0,000	2,105	8,472
	1,670	0,000	2,105	11,07
	2,289	0,000	2,105	12,96
	3,004	0,000	2,105	14,36
	4,251	0,000	2,105	15,61
	6,823	0,000	2,105	15,92
	1,099	0,000	3,684	7,984

T A B L A XX (continuación)

$t^{\circ}\text{C}$	$p_A \cdot 10^2$	$p_W \cdot 10^2$	$p_P \cdot 10^2$	$v_2 \cdot 10^6$
	1,554	0,000	3,684	9,981
	2,242	0,000	3,684	12,12
	3,601	0,000	3,684	14,39
	6,017	0,000	3,684	15,40
	1,088	0,000	5,000	7,503
	1,531	0,000	5,000	9,401
	2,400	0,000	5,000	11,93
	3,375	0,000	5,000	13,56
	4,447	0,000	5,000	14,49
	6,744	0,000	5,000	14,90
390	1,088	0,000	2,105	12,56
	1,670	0,000	2,105	16,46
	2,289	0,000	2,105	19,38
	3,004	0,000	2,105	21,62
	4,251	0,000	2,105	23,69
	6,823	0,000	2,105	24,49
	1,099	0,000	3,684	10,97
	1,554	0,000	3,684	13,85
	2,242	0,000	3,684	17,02
	3,601	0,000	3,684	20,58
	6,017	0,000	3,684	22,52
	1,088	0,000	5,000	9,779
	1,531	0,000	5,000	12,38
	2,400	0,000	5,000	16,03
	3,375	0,000	5,000	18,53
	4,447	0,000	5,000	20,09
	6,744	0,000	5,000	21,20

Los datos experimentales contenidos en estas Tablas se han calculado como se indicó en apartados anteriores.

IV. CÁLCULO Y DISCUSION DE RESULTADOS

El tratamiento teórico de los mecanismos de reacción y la obtención de las ecuaciones de velocidad, puede hacerse por varios métodos. El más usual es el debido a Hougen y Watson (17) que consiste en suponer mecanismos posibles y considerar los pasos en cada uno de ellos determinantes de la velocidad de reacción. Otro se debe a A.A. Balandin y es consecuencia de su teoría de multipletes (18).

En el presente estudio hemos aplicado al tratamiento de los datos experimentales ambas teorías, tanto para la reacción de deshidrogenación como para la de deshidratación del isopropanol.

El estudio termodinámico de las reacciones se ha omitido puesto que se efectuó en otros trabajos que se refieren a la descomposición catalítica de isopropanol.

IV.1. Método de Hougen y Watson

Para la reacción de deshidrogenación se han supuesto dos tipos de mecanismos. En uno de ellos intervienen los centros activos de un mismo tipo y en el otro intervienen dos tipos de centros activos. En el primero el isopropanol, acetona

e hidrógeno se adsorben sobre los centros activos de un solo tipo, y en el otro el isopropanol y acetona se adsorben sobre un tipo de centros activos y el hidrógeno sobre otro distinto.

Con la primera hipótesis podemos suponer tres mecanismos: 1) se adsorben el isopropanol, la acetona y el hidrógeno; 2) se adsorbe el isopropanol y la acetona; 3) se adsorbe el isopropanol y el hidrógeno. La segunda hipótesis conduce, en principio, a un mecanismo en el cual se adsorben el isopropanol, la acetona y el hidrógeno.

Los mismos mecanismos se han supuesto para la segunda reacción, la de deshidratación del isopropanol para dar propileno y agua. Por tanto, y en adelante, las consideraciones sobre los mecanismos, velocidad de reacción, etc., serán idénticas para ambas reacciones.

Los pasos elementales de cada uno de estos mecanismos consisten en la adsorción del reactante, la reacción de superficie y la desorción de los productos. Suponiendo que solamente uno de ellos esté alejado del equilibrio (19), y por tanto es determinante de la velocidad de reacción global, puede deducirse la ecuación de velocidad correspondiente. La deducción de estas ecuaciones, su transformación en formas líneales y reducidas se dieron con todo detalle en (20).

La ecuación que mejor se ajuste a los datos experimentales, representará el mecanismo que aparentemente es por el que transcurre la reacción. Para simplificar los cálculos, es conveniente hacer una selección previa de las 14 ecuaciones posibles, considerando los datos experimentales obtenidos con isopropanol puro y las condiciones matemáticas de las ecuaciones que deben cumplirse. De la representación gráfica de estos datos (Fig. 9 para la reacción de deshidrogenación y Fig. 10 para la de deshidratación) se deduce que pueden eliminarse todas aquellas ecuaciones que simplificadas, por ser $p_R = p_S = 0$ (o bien $p_W = p_P = 0$), representen una línea recta. Asimismo pueden desecharse las ecuaciones que, para representar líneas rectas tienen que anular alguno de los coeficientes, puesto que esto va en contra de la condición general que exige que los coeficientes, cuando los hay, deben ser números positivos.

Finalmente, la representación gráfica de $\sqrt{p_A/v}$ frente a p_A (Fig. 11) para una de las ecuaciones restantes y de p_A/v frente a p_A para la otra (Fig. 12 y 13) indica que solamente la primera es una línea recta. Por tanto, la única ecuación que, en principio se ajusta a los datos experimentales es, en su forma reducida:

$$\sqrt{p_A/v_1} = d + ap_A + bp_R + cp_S \quad (8)$$

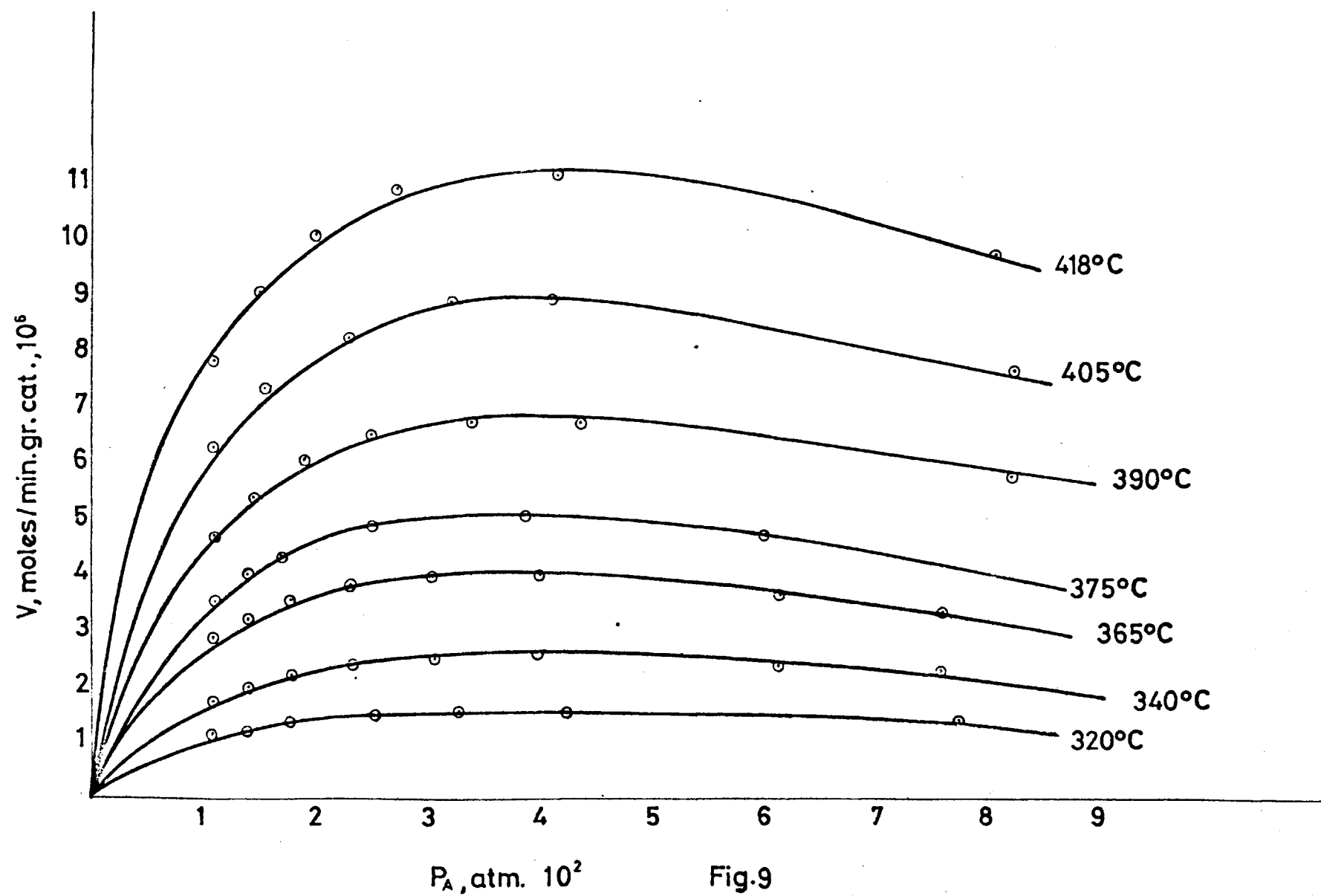


Fig.9

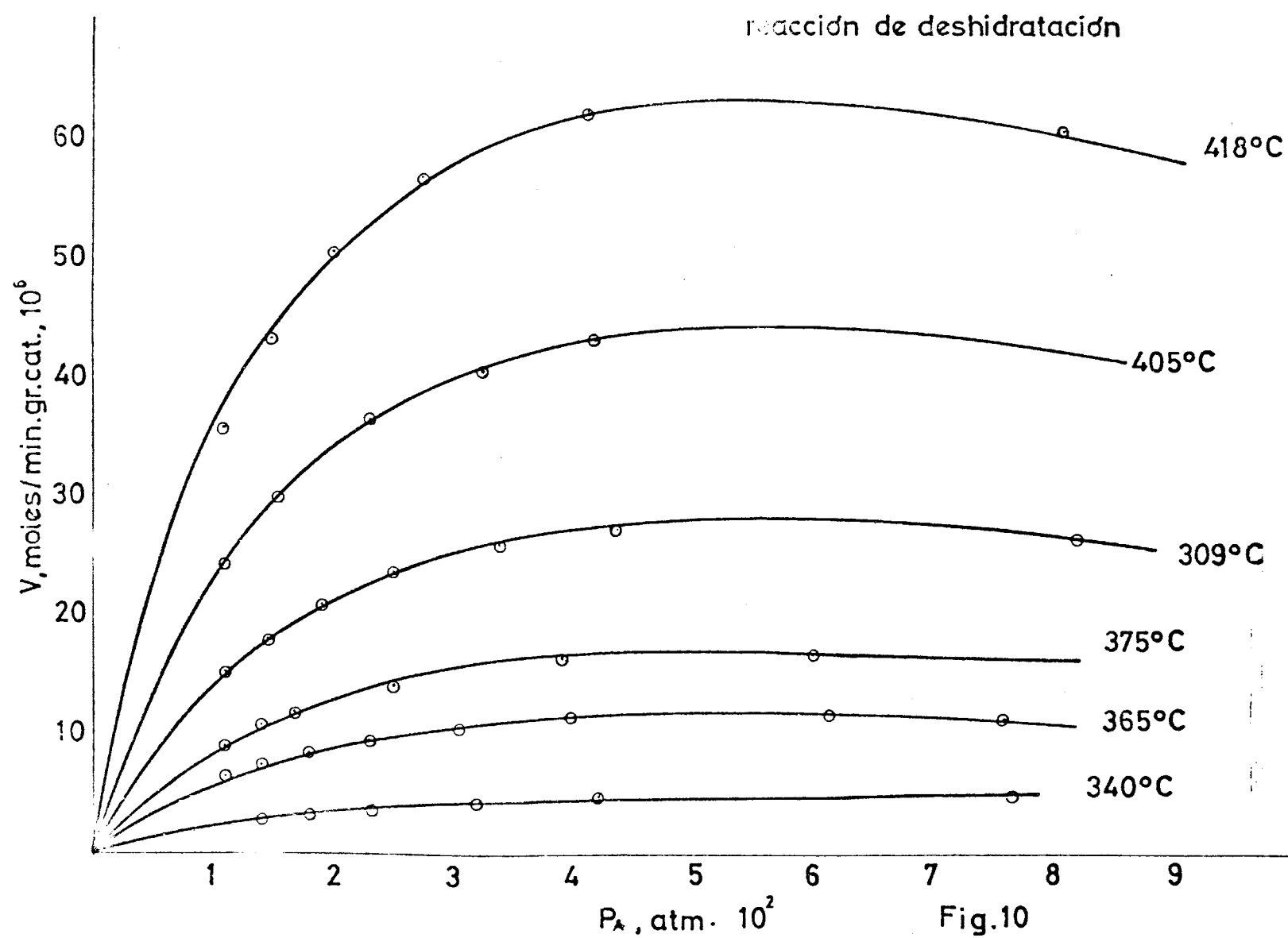
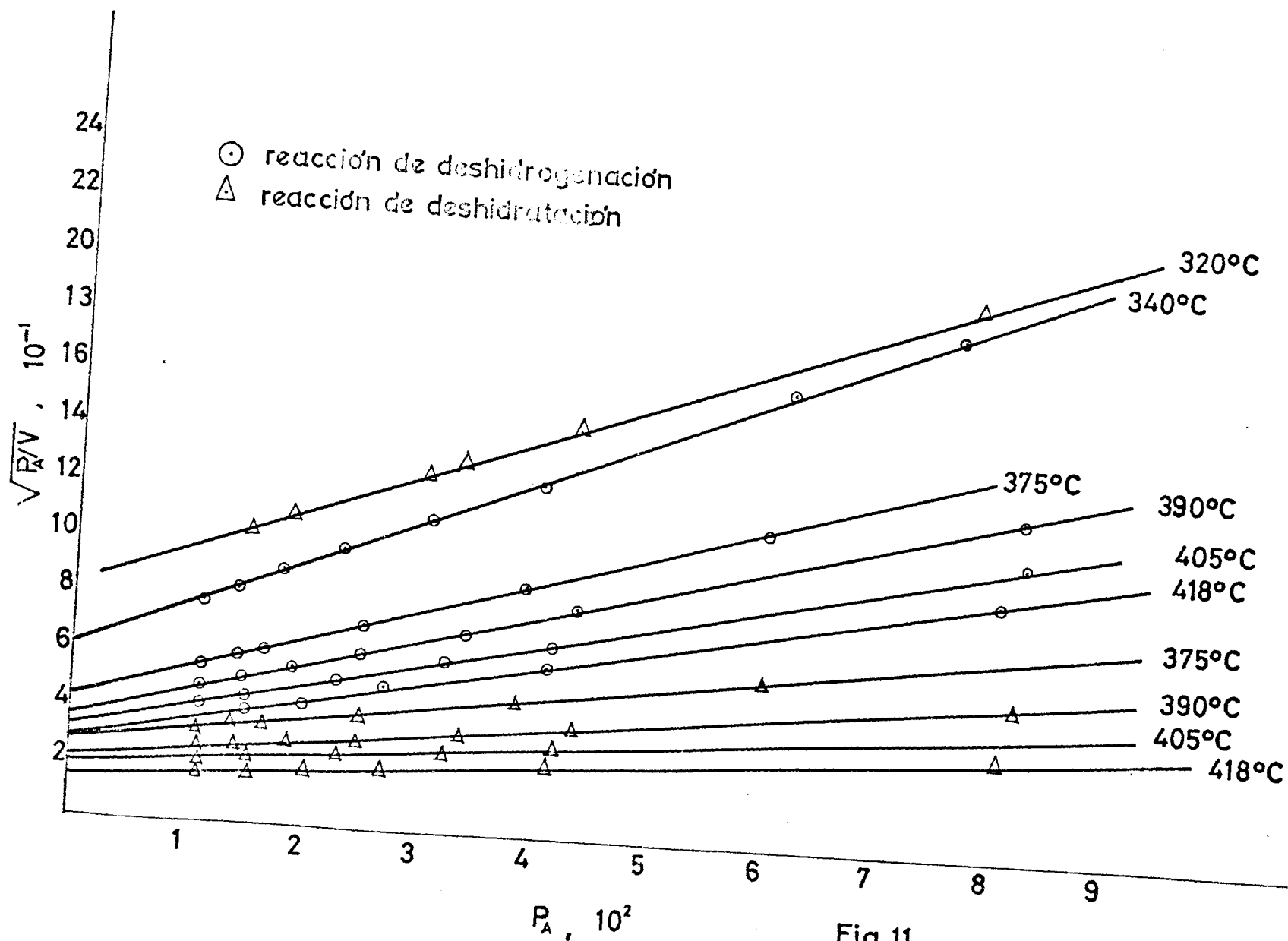


Fig.10



Fig,11

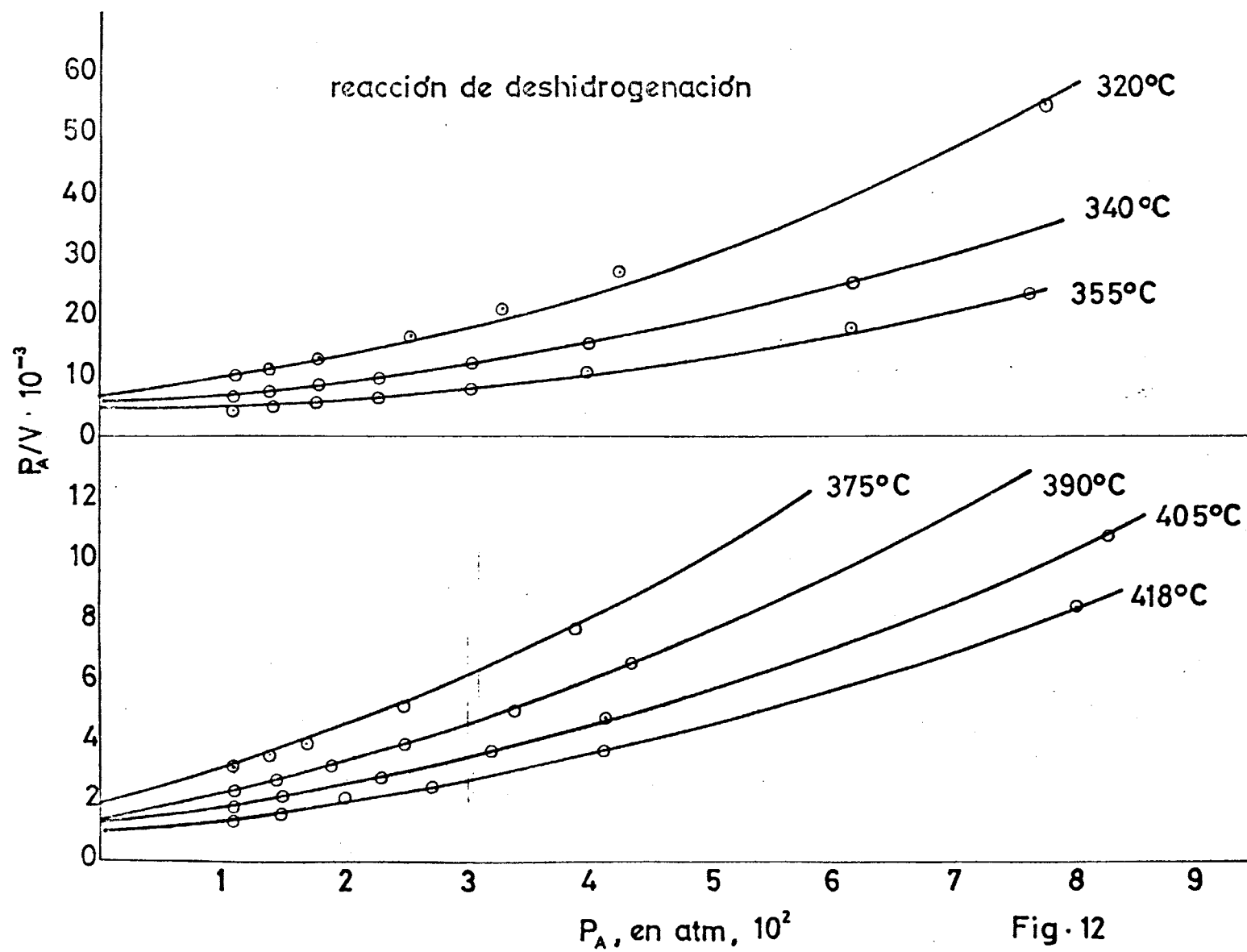


Fig - 12

1. The first part of the document is a list of the names of the persons who have been named in the proceedings.

2. The second part of the document is a list of the names of the persons who have been named in the proceedings.

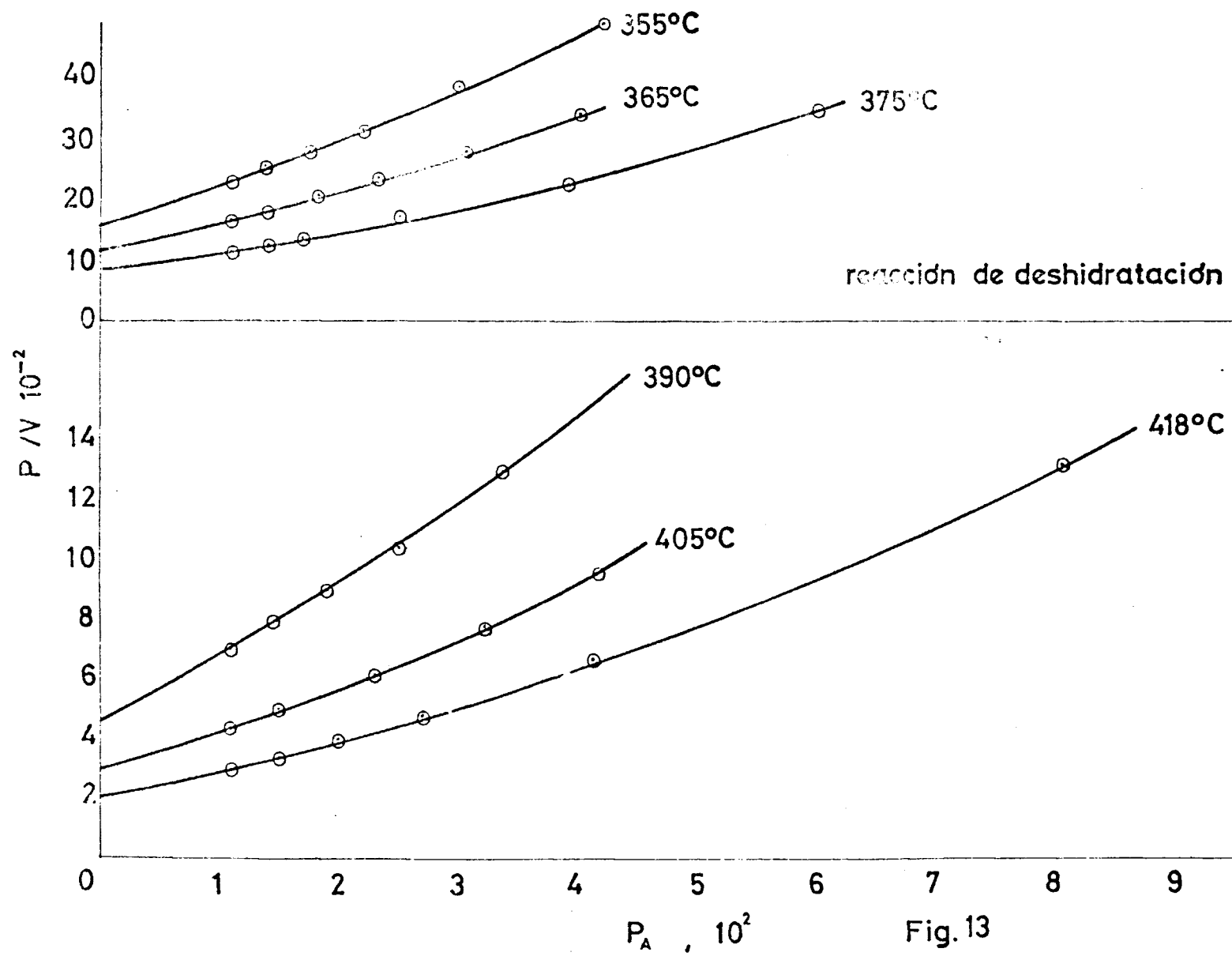


Fig. 13

para la reacción de deshidrogenación y, análogamente, para la deshidratación:

$$\sqrt{p_A/v_2} = d' + a'p_A + b'p_w + c'p_p \quad (9)$$

Estas ecuaciones representan el mecanismo del primer grupo, de los antes mencionados, cuando el paso determinante de la velocidad de reacción es la reacción de superficie. La ecuación de velocidad será:

$$v = \frac{\overset{\rightarrow}{sk} EL K_A}{(1 + K_A f_A + K_i f_i + K_j f_j)^2} (f_A - f_i f_j \frac{1}{K}) \quad (10)$$

donde: s = número de centros activos inmediatos a uno dado y equidistantes.

\vec{k} = constante de velocidad de la reacción en sentido directo.

E = factor de efectividad

L = número total de centros activos por unidad de superficie.

K_A = constante de equilibrio de adsorción del isopropanol.

K_i = constante de equilibrio de adsorción de la acetona (en la deshidrogenación), o propileno (en la deshidratación).

K_j = constante de equilibrio de adsorción de hidrógeno (en la deshidrogenación) o agua (en la deshidratación).

f_A = fugacidad del isopropanol.

f_i = fugacidad de la acetona o propileno.

f_j = fugacidad de hidrógeno o agua.

K = constante de equilibrio de la reacción total.

Llamando: $\sqrt{p_A/v} = R$, $(\sqrt{s\vec{k}_{EL} K_A})^{-1} = d$,

$$K_A / \sqrt{s\vec{k}_{EL} K_A} = a, \quad K_i / \sqrt{s\vec{k}_{EL} K_A} = b, \quad K_j / \sqrt{s\vec{k}_{EL} K_A} = c$$

(a' , b' y c' para el caso de la reacción de deshidratación) se obtienen las ecuaciones reducidas {8} y {9}, sustituyendo las fugacidades por presiones parciales.

En las condiciones de trabajo, la constante de equilibrio de la reacción total, K , es grande por lo que el segundo término en la ecuación general se puede despreciar. Por otra parte las fugacidades se pueden sustituir por presiones parciales sin introducir gran error (21), y si el reactante es el isopropanol solo, queda:

$$v = \frac{C K_A}{(1 + K_A p_A)^2} p_A \quad \{11\}$$

donde $C = sk_{AB}$. Al aumentar la presión parcial del isopropanol, la velocidad aumenta, pasa por un máximo y luego disminuye, como efectivamente indican los resultados experimentales (Fig. 9 y 10). La curva tiene el máximo para $p_A = k_A^{-1}$.

IV.1.a. Cálculo de las constantes de la ecuación de velocidad de la reacción de deshidrogenación.

A partir de los datos experimentales, dados en las Tablas XV a XVII, se han calculado los valores de p_A/v y $\sqrt{p_A/v}$ necesarios, juntamente con los de las presiones parciales, para el programa de regresión existente para el Ordenador IBM 7070, del Centro de Cálculo Electrónico del C.S. I.C. Los datos de entrada al Ordenador, como los valores de los coeficientes de la ecuación reducida obtenidos se dan en las Tablas XXI a XXVIII. Asimismo se indican las respectivas confianzas para un nivel de 95%.

T A B L A XXI

Temperatura de reacción: 320°C

P_A	P_R	P_S	P_A/v	$\sqrt{P_A/v}$
0,01088	0,0	0,0	9828,21	99,137
0,01381	0,0	0,0	11041,22	105,077
0,01805	0,0	0,0	13062,69	114,292
0,02534	0,0	0,0	16713,30	129,280
0,03308	0,0	0,0	21182,52	145,542
0,04252	0,0	0,0	27093,77	164,602
0,07726	0,0	0,0	54822,77	234,143
Coeficiente	Valor calculado		Confianza	
d	77,505		1,037	
a	2034,6		27,2	

T A B L A XXII

Temperatura de reacción: 340°C

P_A	P_R	P_S	P_A/v	$\sqrt{P_A/v}$
0,01088	0,0000	0,0000	6154,41	78,45
0,01393	0,0000	0,0000	6945,66	83,34
0,01780	0,0000	0,0000	8014,86	89,52
0,02321	0,0000	0,0000	9642,29	98,19
0,03039	0,0000	0,0000	12050,70	109,77
0,03967	0,0000	0,0000	15501,36	124,50
0,06163	0,0000	0,0000	25497,31	159,70
0,07592	0,0000	0,0000	33281,89	182,42
0,01088	0,0050	0,0000	37366,07	193,30
0,01670	0,0050	0,0000	41052,37	202,58
0,02289	0,0050	0,0000	45144,94	212,50
0,03040	0,0050	0,0000	50145,24	223,94
0,04251	0,0050	0,0000	59462,86	243,84
0,06823	0,0050	0,0000	81228,57	285,01
0,01097	0,0000	0,0200	29331,72	171,27
0,01671	0,0000	0,0200	32558,45	180,41
0,02710	0,0000	0,0200	42870,92	207,05
0,03940	0,0000	0,0200	46983,42	216,76
0,06782	0,0000	0,0200	68759,12	262,22

Coefficiente	Valor calculado	Confianza
d	61,289	2,538
a	1593,0	54,3
b	2296,0	529,0
c	4732,4	139,0

T A B L A XXIII

Temperatura de reacción: 355°C

P_A	P_R	P_S	P_A/v	$\sqrt{P_A/v}$
0,01088	0,0000	0,0000	4177,22	64,631
0,01393	0,0000	0,0000	4736,86	68,824
0,01780	0,0000	0,0000	5480,71	74,032
0,02321	0,0000	0,0000	6609,67	81,300
0,03039	0,0000	0,0000	8278,99	90,989
0,03967	0,0000	0,0000	10712,86	103,503
0,06163	0,0000	0,0000	17792,76	133,379
0,07592	0,0000	0,0000	23376,93	152,895
0,01088	0,0050	0,0000	16271,51	127,560
0,01670	0,0050	0,0000	18281,46	135,209
0,02289	0,0050	0,0000	20663,94	143,749
0,03004	0,0050	0,0000	23618,78	153,684
0,04251	0,0050	0,0000	28790,05	170,581
0,06823	0,0050	0,0000	42389,81	205,887
0,01099	0,0100	0,0000	36646,63	191,433
0,01554	0,0100	0,0000	38852,48	197,110
0,02242	0,0100	0,0000	42270,01	206,550
0,03601	0,0100	0,0000	50184,38	224,611
0,06017	0,0100	0,0000	67611,42	257,202
0,01097	0,0000	0,0200	10783,21	103,842
0,01671	0,0000	0,0200	12310,60	110,953
0,02710	0,0000	0,0200	15510,66	124,541
0,03940	0,0000	0,0200	20048,90	141,594

T A B L A XXIII (continuación)

Temperatura de reacción: 355°C

P_A	P_R	P_S	P_A/v	$\sqrt{P_A/v}$
0,06782	0,0000	0,0200	32292,76	179,702
0,01088	0,0000	0,0350	17409,38	131,944
0,01730	0,0000	0,0350	19742,34	140,507
0,02710	0,0000	0,0350	23784,37	154,221
0,03940	0,0000	0,0350	29055,17	170,455
0,07635	0,0000	0,0350	48368,09	219,927
0,01131	0,0000	0,0500	25982,88	161,192
0,01755	0,0000	0,0500	28915,09	170,044
0,02534	0,0000	0,0500	32347,83	179,855
0,03696	0,0000	0,0500	38247,55	196,020
0,06823	0,0000	0,0500	56130,16	238,208

Coeficiente	Valor calculado	Confianza
d	50,003	0,243
a	1350,8	4,8
b	12615	32
c	1919,7	6,1

T A B L A XXIV

Temperatura de reacción: 365°C

P_A	P_R	P_S	P_A/v	$\sqrt{P_A/v}$
0,01088	0,0000	0,0000	3676,01	60,63
0,01399	0,0000	0,0000	4149,19	64,41
0,01780	0,0000	0,0000	4790,36	69,21
0,02321	0,0000	0,0000	5764,77	75,92
0,03039	0,0000	0,0000	7198,48	84,82
0,03967	0,0000	0,0000	9289,92	96,38
0,06163	0,0000	0,0000	15254,20	123,50
0,07592	0,0000	0,0000	19977,89	141,34
0,01088	0,0100	0,0000	22739,62	150,79
0,01670	0,0100	0,0000	24956,65	157,98
0,02289	0,0100	0,0000	27466,10	165,73
0,03004	0,0100	0,0000	30463,48	174,56
0,04251	0,0100	0,0000	36025,42	190,00
0,06823	0,0100	0,0000	49371,92	222,20
0,01099	0,0050	0,0000	11190,79	105,78
0,01554	0,0050	0,0000	12430,40	111,49
0,02242	0,0050	0,0000	14417,36	120,07
0,03601	0,0050	0,0000	18706,49	136,77
0,06017	0,0050	0,0000	27813,42	166,77
0,01097	0,0000	0,0200	7219,07	84,97
0,01671	0,0000	0,0200	8457,50	91,96
0,02710	0,0000	0,0200	10981,76	104,80

T A B L A XXIV (continuación)

Temperatura de reacción: 365°C

p_A	p_R	p_S	p_A/v	$\sqrt{p_A/v}$
0,03940	0,0000	0,0200	14434,06	120,14
0,06782	0,0000	0,0200	24136,65	155,36
0,01088	0,0000	0,0350	10564,07	102,78
0,01730	0,0000	0,0650	12270,21	110,77
0,02710	0,0000	0,0350	15099,15	122,90
0,03940	0,0000	0,0350	19128,63	138,30
0,07635	0,0000	0,0350	33918,25	184,17
0,01131	0,0000	0,0500	14748,43	121,44
0,01755	0,0000	0,0500	16659,06	129,07
0,02534	0,0000	0,0500	19255,30	138,62
0,03696	0,0000	0,0500	23540,13	153,42
0,06823	0,0000	0,0500	36873,37	192,03

Coeficiente	Valor calculado	Confianza
d	47,088	0,713
a	1241,6	1,4
b	9019,4	8,9
c	1205,5	1,8

T A B L A XXV

Temperatura de reacción: 375°C

p_A	p_R	p_S	p_A/v	$\sqrt{p_A/v}$
0,01088	0,00000	0,00000	3072,64	55,431
0,01384	0,00000	0,00000	3457,52	58,801
0,01670	0,00000	0,00000	3855,10	62,089
0,02517	0,00000	0,00000	5155,44	71,801
0,03890	0,00000	0,00000	7677,55	87,622
0,05980	0,00000	0,00000	12688,81	112,644
0,01088	0,01000	0,00000	14076,14	118,642
0,01670	0,01000	0,00000	15737,95	125,450
0,02289	0,01000	0,00000	17683,56	132,979
0,03004	0,01000	0,00000	20063,27	141,644
0,04251	0,01000	0,00000	24052,44	155,088
0,06823	0,01000	0,00000	34209,32	184,958
0,01099	0,02000	0,00000	33253,42	182,355
0,01554	0,02000	0,00000	35116,66	187,394
0,02242	0,02000	0,00000	38747,51	195,610
0,03601	0,02000	0,00000	44348,98	211,606
0,06017	0,02000	0,00000	57668,57	239,010
0,01088	0,03000	0,00000	60081,50	245,805
0,01531	0,03000	0,00000	63351,41	250,897
0,02400	0,03000	0,00000	67314,00	260,809
0,03375	0,03000	0,00000	74227,55	277,447
0,04447	0,03000	0,00000	82184,46	284,388
0,06744	0,03000	0,00000	95765,16	310,797
0,01097	0,00000	0,02000	4931,35	70,223
0,01671	0,00000	0,02000	5912,62	76,893

T A B L A XXV (continuación)

Temperatura de reacción: 375°C

p_A	p_R	p_S	p_A/v	$\sqrt{p_A/v}$
0,02710	0,00000	0,02000	7900,29	88,883
0,03940	0,00000	0,02000	10577,95	102,849
0,06782	0,00000	0,02000	18310,33	135,315
0,01088	0,00000	0,03500	6585,29	81,150
0,01730	0,00000	0,03500	7860,37	88,659
0,02710	0,00000	0,03500	9978,50	99,892
0,03940	0,00000	0,03500	12936,97	113,741
0,07635	0,00000	0,03500	24506,50	156,545
0,01131	0,00000	0,05000	8613,89	92,811
0,01755	0,00000	0,05000	9995,34	99,976
0,02534	0,00000	0,05000	11783,85	108,553
0,03696	0,00000	0,05000	14892,85	122,036
0,06823	0,00000	0,05000	24857,64	157,663

Coeficiente	Valor calculado	Confianza
d	43,003	0,210
a	1150,9	4,39
b	6342,1	9,2
c	730,55	5,63

T A B L A XXVI

Temperatura de reacción: 390°C

P_A	P_R	P_S	P_A/v	$\sqrt{P_A/v}$
0,01088	0,00000	0,00000	2297,88	47,936
0,01434	0,00000	0,00000	2639,89	51,380
0,01910	0,00000	0,00000	3146,61	56,094
0,02500	0,00000	0,00000	3836,57	61,940
0,03375	0,00000	0,00000	4994,01	70,668
0,04362	0,00000	0,00000	6479,51	80,498
0,08188	0,00000	0,00000	14194,64	119,141
0,01088	0,01000	0,00000	7547,21	86,874
0,01670	0,01000	0,00000	8618,40	92,835
0,02289	0,01000	0,00000	9782,40	98,906
0,03004	0,01000	0,00000	11240,26	106,020
0,04251	0,01000	0,00000	14075,13	118,638
0,06823	0,01000	0,00000	20743,95	144,027
0,01099	0,02000	0,00000	15891,02	126,060
0,01554	0,02000	0,00000	17227,04	131,252
0,02242	0,02000	0,00000	18786,67	137,214
0,03601	0,02000	0,00000	22702,45	150,673
0,06017	0,02000	0,00000	30636,42	175,033
0,01088	0,03000	0,00000	26702,89	163,410
0,01531	0,03000	0,00000	30008,56	173,200
0,02400	0,03000	0,00000	32410,45	179,999
0,03375	0,03000	0,00000	34930,61	186,897
0,04447	0,03000	0,00000	38469,32	196,135
0,06744	0,03000	0,00000	47882,58	218,823
0,01097	0,00000	0,02000	2978,79	54,579

T A B L A XXVI (continuación)

Temperatura de reacción: 390°C

P_A	P_R	P_S	P_A/v	$\sqrt{P_A/v}$
0,01671	0,00000	0,02000	3633,52	60,278
0,02710	0,00000	0,02000	4987,20	70,620
0,03940	0,00000	0,02000	6869,34	82,881
0,06782	0,00000	0,02000	12334,04	111,059
0,01088	0,00000	0,03500	3530,57	59,418
0,01730	0,00000	0,03500	4331,23	65,812
0,02710	0,00000	0,03500	5711,38	75,573
0,03940	0,00000	0,03500	7705,94	87,783
0,07635	0,00000	0,03500	15576,16	124,804
0,01131	0,00000	0,05000	4193,00	64,753
0,01755	0,00000	0,05000	5028,71	70,913
0,02534	0,00000	0,05000	6202,03	78,752
0,03693	0,00000	0,05000	8169,38	90,384
0,06823	0,00000	0,05000	14746,06	121,433

Coeficiente	Valor calculado	Confianza
d	37,278	0,260
a	996,80	5,21
b	3864,9	11,3
c	322,74	6,87

T A B L A XXVII

Temperatura de reacción: 405°C

P_A	P_R	P_S	P_A/v	$\sqrt{P_A/v}$
0,01088	0,0	0,0	1741,21	41,728
0,01510	0,0	0,0	2060,72	45,395
0,02302	0,0	0,0	2731,68	52,265
0,03223	0,0	0,0	3624,19	60,201
0,04147	0,0	0,0	4659,73	68,262
0,08235	0,0	0,0	10746,95	103,667

Coeficiente	Valor calculado	Confianza
d	32,300	0,044
a	866,65	1,06

T A B L A XXVIII

Temperatura de reacción: 418°C

P_A	P_R	P_S	P_A/v	$\sqrt{P_A/v}$
0,01088	0,0	0,0	1399,43	37,403
0,01480	0,0	0,0	1635,78	40,444
0,01993	0,0	0,0	1972,61	44,414
0,02719	0,0	0,0	2502,22	50,022
0,04121	0,0	0,0	3701,55	60,840
0,08047	0,0	0,0	8303,78	91,125

Coeficiente	Valor calculado	Confianza
d	29,024	0,050
a	771,84	1,00

En estas y siguientes Tablas los valores dados son los obtenidos directamente del Ordenador, sin tener en cuenta ningún criterio de precisión.

En la Tabla XXIX se resumen los valores de los coeficientes de la ecuación reducida de velocidad, para las ocho temperaturas estudiadas.

T(A B L A XXIX

Temperatura °C	Valor de los coeficientes			
	d	a	b	c
320	77,505	2034,6	-	-
340	61,289	1593,0	22960	4732,4
355	50,003	1350,8	12615	1919,7
365	47,088	1241,6	9019,4	1205,5
375	43,003	1150,9	6342,1	730,55
390	37,278	996,80	3864,9	322,74
405	32,300	866,65	-	-
418	29,024	771,84	-	-

A partir de los resultados de la Tabla XXIX se han calculado los valores de K_A , K_R , K_S y $(skEL) = K_1$, que vienen dados en la siguiente Tabla XXX.

T A B L A XXX

Temperatura °C	K_A	K_R	K_S	$K_1 \cdot 10^{-5}$
320	26,23	-	-	0,634
340	26,00	374,6	77,2	1,024
355	27,02	252,3	38,40	1,480
365	26,37	191,5	25,60	1,710
375	26,76	147,5	17,00	2,021
390	26,74	103,7	8,66	2,691
405	26,82	-	-	3,571
418	26,60	-	-	4,464

Sustituyendo los valores de las constantes en la expresión de la velocidad

$$v = \frac{skEL}{(1 + K_A p_A + K_R p_R + K_S p_S)^2} K_A p_A \quad (12)$$

resultan las ecuaciones de velocidad, para cada una de las

temperaturas estudiadas:

temperatura: 320°C
$$v = \frac{16,630 \cdot 10^{-5}}{(1 + 26,23 p_A)^2} p_A \quad \{12a\}$$

temperatura: 340°C

$$v = \frac{26,624 \cdot 10^{-5}}{(1 + 26,0p_A + 374,6p_R + 77,2p_S)^2} p_A \quad \{12b\}$$

temperatura: 355°C

$$v = \frac{39,990 \cdot 10^{-5}}{(1 + 27,02p_A + 252,3p_R + 38,4p_S)^2} p_A \quad \{12c\}$$

temperatura: 365°C

$$v = \frac{45,093 \cdot 10^{-5}}{(1 + 26,37p_A + 191,5p_R + 25,6p_S)^2} p_A \quad \{12d\}$$

temperatura: 375°C

$$v = \frac{54,082 \cdot 10^{-5}}{(1 + 26,76p_A + 147,5p_R + 17,0p_S)^2} p_A \quad \{12e\}$$

temperatura: 300°C

$$v = \frac{71,957 \cdot 10^{-5}}{(1 + 26,74p_A + 103,7p_R + 8,66p_S)^2} p_A \quad (12f)$$

temperatura: 405°C

$$v = \frac{95,774 \cdot 10^{-5}}{(1 + 26,82p_A)^2} p_A \quad (12g)$$

temperatura: 418°C

$$v = \frac{118,74 \cdot 10^{-5}}{(1 + 26,60p_A)^2} p_A \quad (12h)$$

Con estas ecuaciones se han calculado las v , para las mismas presiones parciales que las experimentales, con el objeto de comprobar la validez de la ecuación (12). En la siguiente Tabla XXXI, se dan ambos valores de v , expresado en moles/min.gr. de catalizador.

T A B L A XXXI

Tempe- ratura °C	v.10 ⁻⁶		Tempe- ratura °C	v.10 ⁻⁶	
	calc.	exp.		calc.	exp.
320	1,095	1,107	355	2,605	2,604
	1,238	1,251		2,943	2,941
	1,383	1,382		3,247	3,248
	1,522	1,516		3,507	3,511
	1,578	1,561		3,664	3,671
	1,580	1,569		3,694	3,702
	1,403	1,409		3,466	3,464
340				3,262	3,247
	1,760	1,768		0,666	0,669
	1,951	2,006		0,910	0,913
	2,214	2,221		1,105	1,108
	2,405	2,407		1,272	1,272
	2,525	2,522		1,462	1,476
	2,560	2,559		1,620	1,610
	2,424	2,417		0,301	0,300
	2,285	2,281		0,400	0,400
	0,291	0,291		0,525	0,530
	0,406	0,407		0,712	0,717
	0,506	0,507		0,907	0,890
	0,603	0,599		1,030	1,018
	0,715	0,715		1,357	1,357
	0,841	0,840		1,734	1,747
	0,365	0,374		1,965	1,965
	0,501	0,513		2,023	2,100
	0,684	0,632		0,625	0,625
	0,824	0,839		0,875	0,876
	0,974	0,986		1,145	1,140

T A B L A XXXI (continuación)

Tempe- ratura °C	v.10 ⁻⁶		Tempe- ratura °C	v.10 ⁻⁶	
	calc.	exp.		calc.	exp.
355	1,357	1,356	365	1,977	1,965
	1,572	1,578		2,464	2,468
	0,435	0,435		2,729	2,730
	0,609	0,607		2,817	2,810
	0,787	0,783		1,029	1,030
	0,961	0,966		1,410	1,410
	1,202	1,215		1,792	1,795
365				2,062	2,060
	2,962	2,960		2,253	2,251
	3,318	3,358		0,767	0,767
	3,719	3,716		1,051	1,053
	4,030	4,026		1,315	1,316
	4,223	4,222		1,573	1,570
	4,274	4,270		1,847	1,848
	4,033	4,040	375	3,530	3,541
	3,798	3,800		3,988	4,003
	0,460	0,478		4,318	4,331
	0,668	0,669		4,862	4,882
	0,833	0,833		5,054	5,067
	0,985	0,986		4,770	4,713
	1,176	1,180		0,769	0,773
	1,384	1,382		1,057	1,060
	0,980	0,982		1,299	1,294
	1,249	1,250		1,510	1,497
	1,556	1,555		1,762	1,767
	1,921	1,925		1,995	1,995
	2,158	2,161		0,330	0,330
	1,524	1,520			

T A B L A XXXI (continuación)

Tempe- ratura °C	v.10 ⁻⁶		Tempe- ratura °C	v.10 ⁻⁶	
	calc.	exp.		calc.	exp.
375	0,440	0,442	390	4,698	4,735
	0,585	0,578		5,397	5,432
	0,806	0,812		6,018	6,071
	1,082	1,043		6,467	6,510
	0,180	0,181		6,713	6,757
	0,243	0,242		6,692	6,733
	0,353	0,356		5,793	5,769
	0,455	0,454		1,444	1,441
	0,550	0,541		1,948	1,937
	0,697	0,704		2,347	2,340
	2,260	2,225		2,680	2,672
	2,833	2,826		3,036	3,020
	3,435	3,431		3,294	3,280
	3,734	3,725		0,697	0,691
	3,684	3,704		0,919	0,902
	1,629	1,652		1,194	1,193
	2,209	2,201		1,590	1,586
	2,722	2,716		1,974	1,964
	3,036	3,046		0,403	0,407
	3,120	3,116		0,540	0,510
	1,320	1,313		0,769	0,740
	1,763	1,756		0,968	0,966
	2,143	2,150		1,139	1,156
	2,480	2,481		1,388	1,408
	2,730	2,744		3,673	3,684

T A B L A XXXI (continuación)

Tempe- ratura °C	v.10 ⁻⁶		Tempe- ratura °C	v.10 ⁻⁶	
	calc.	exp.		calc.	exp.
390	4,580	4,598	405	6,243	6,249
	5,413	5,434		7,326	7,329
	5,721	5,736		8,434	8,429
	5,473	5,498		8,885	8,894
	3,080	3,081		8,907	8,900
	3,997	3,994		7,659	7,663
	4,741	4,745			
	5,107	5,113	418	7,778	7,775
	4,918	4,902		9,048	9,049
	2,703	2,698		10,108	10,105
	3,489	3,490		10,874	10,868
	4,094	4,086		11,138	11,133
	4,536	4,524		9,692	9,690
	4,627	4,627			

La concordancia entre los valores experimentales y los calculados es satisfactoria y confirma la ecuación de velocidad hallada.

IV.1.b. Cálculo de las constantes de la ecuación de velocidad de la reacción de deshidratación.

Análogamente al caso anterior y a partir de los datos experimentales dados en las Tablas XVIII a XX, se efectuaron los cálculos de los valores necesarios para el programa del Ordenador IBM 7070. Estos valores de entrada, y los de los coeficientes de la ecuación obtenidos se dan en las Tablas XXXII a XXXIX. Aquí también se indican las respectivas confianzas para un nivel de 95%.

T A B L A XXXII

Temperatura de reacción: 320°C

P_A	P_P	P_W	P_A/v	$\sqrt{P_A/v}$
0,01088	0,0	0,0	9770,39	98,845
0,01381	0,0	0,0	10536,07	102,645
0,01805	0,0	0,0	11832,14	108,775
0,02534	0,0	0,0	14119,85	118,827
0,03308	0,0	0,0	16946,02	130,177
0,04252	0,0	0,0	20628,20	143,625
0,07726	0,0	0,0	37279,48	193,079

Coeficiente	Valor calculado	Confianza
d	83,073	0,344
a	1423,3	9,0

T A B L A XXXIII

Temperatura de reacción: 340°C

P_A	P_P	P_W	P_A/v	$\sqrt{P_A/v}$
0,01088	0,00000	0,00000	4134,91	64,303
0,01387	0,00000	0,00000	4512,94	67,178
0,01775	0,00000	0,00000	5005,28	70,747
0,02296	0,00000	0,00000	5741,18	75,770
0,03204	0,00000	0,00000	7086,51	84,181
0,04201	0,00000	0,00000	8776,48	93,682
0,07636	0,00000	0,00000	15814,38	125,755
0,01088	0,02105	0,00000	4183,00	64,676
0,01670	0,02105	0,00000	4918,11	70,129
0,02289	0,02105	0,00000	5765,17	75,928
0,03004	0,02105	0,00000	6834,74	82,672
0,04251	0,02105	0,00000	8920,86	94,450
0,06823	0,02105	0,00000	14028,28	118,441
0,01099	0,03684	0,00000	4235,10	65,077
0,01555	0,03684	0,00000	4805,44	69,321
0,02242	0,03684	0,00000	5740,37	75,765
0,03601	0,03684	0,00000	7847,76	88,587
0,06017	0,03684	0,00000	12409,69	111,398
0,01088	0,05000	0,00000	4248,19	65,178
0,01531	0,05000	0,00000	4804,74	69,316
0,02400	0,05000	0,00000	5993,71	77,419
0,03375	0,05000	0,00000	7516,71	86,698
0,04447	0,05000	0,00000	9368,18	96,789
0,06744	0,05000	0,00000	13996,45	118,306
0,01097	0,00000	0,00703	11471,50	107,105
0,01671	0,00000	0,00703	12689,38	112,647
0,02710	0,00000	0,00703	14961,61	122,317

T A B L A XXXIII (continuación)

Temperatura de reacción: 340°C

P_A	P_P	P_W	P_A/v	$\sqrt{P_A/v}$
0,03940	0,00000	0,00703	17960,48	134,016
0,06782	0,00000	0,01737	25740,60	160,438
0,01088	0,00000	0,01737	29127,23	170,667
0,01730	0,00000	0,01737	30869,84	176,181
0,02710	0,00000	0,01737	34725,18	185,386
0,03940	0,00000	0,01737	38529,68	196,289
0,07635	0,00000	0,01737	54058,45	231,624
0,01131	0,00000	0,03052	63398,23	250,680
0,01755	0,00000	0,03052	64769,81	256,544
0,02534	0,00000	0,03052	68739,15	263,581
0,03696	0,00000	0,03052	76495,11	274,772
0,06823	0,00000	0,03052	91580,80	304,123

Coeficiente	Valor calculado	Confianza
d	54,160	0,224
a	934,87	4,65
b	19,287	5,66
c	6092,7	10,3

T A B L A XXXIV

Temperatura de reacción: 355°C

P_A	P_P	P_W	P_A/v	$\sqrt{P_A/v}$
0,01089	0,00000	0,00000	2371,14	48,604
0,01375	0,00000	0,00000	2578,29	50,777
0,01756	0,00000	0,00000	2866,30	53,538
0,02212	0,00000	0,00000	3227,02	56,806
0,03019	0,00000	0,00000	3926,30	62,660
0,04201	0,00000	0,00000	5076,92	71,252
0,08381	0,00000	0,00000	10289,23	101,435
0,01088	0,02105	0,00000	2442,97	49,426
0,01670	0,02105	0,00000	2872,80	53,598
0,02289	0,02105	0,00000	3374,48	58,090
0,03004	0,02105	0,00000	4004,04	63,277
0,04251	0,02105	0,00000	5220,17	72,251
0,06823	0,02105	0,00000	8262,42	90,897
0,01099	0,03684	0,00000	2504,44	50,044
0,01554	0,03684	0,00000	2844,34	53,332
0,02242	0,03684	0,00000	3400,15	58,310
0,03601	0,03684	0,00000	4639,92	68,116
0,06017	0,03684	0,00000	7316,16	85,524
0,01088	0,05000	0,00000	2537,38	50,373
0,01531	0,05000	0,00000	2874,77	53,616
0,02400	0,05000	0,00000	3586,40	59,886
0,03375	0,05000	0,00000	4487,31	66,987
0,04447	0,05000	0,00000	5580,42	74,702
0,06744	0,05000	0,00000	8346,50	91,359
0,01097	0,00000	0,00703	5520,42	74,299

T A B L A XXXIV (continuación)

Temperatura de reacción: 355°C

P_A	P_P	P_W	P_A/v	$\sqrt{P_A/v}$
0,01671	0,00000	0,00703	6155,30	78,455
0,02710	0,00000	0,00703	7415,18	86,111
0,03940	0,00000	0,00703	9027,25	95,011
0,06782	0,00000	0,00703	13354,15	115,560
0,01088	0,00000	0,01737	12528,30	111,930
0,01730	0,00000	0,01737	13692,27	117,013
0,02710	0,00000	0,01737	15230,34	123,411
0,03940	0,00000	0,01737	17548,17	132,469
0,07635	0,00000	0,01737	25527,60	159,773
0,01131	0,00000	0,03052	25563,80	159,886
0,01755	0,00000	0,03052	26987,42	164,278
0,02534	0,00000	0,03052	28942,80	170,126
0,03696	0,00000	0,03052	31752,69	178,193
0,06823	0,00000	0,03052	40465,93	201,161

Coeficiente	Valor calculado	Confianza
d	40,834	0,115
a	724,83	2,35
b	32,755	2,92
c	3633,6	5,3

T A B L A XXXV

Temperatura de reacción: 365°C

P_A	P_P	P_W	P_A/v	$\sqrt{P_A/v}$
0,01088	0,00000	0,00000	1696,26	41,192
0,01393	0,00000	0,00000	1854,47	43,063
0,01780	0,00000	0,00000	2067,17	45,466
0,02321	0,00000	0,00000	2379,48	48,780
0,03039	0,00000	0,00000	2833,75	53,232
0,03967	0,00000	0,00000	3477,36	58,969
0,06163	0,00000	0,00000	5264,13	72,554
0,07592	0,00000	0,00000	6617,73	81,349
0,01088	0,02105	0,00000	1752,56	41,863
0,01670	0,02105	0,00000	1804,45	45,548
0,02289	0,02105	0,00000	2429,44	49,289
0,03004	0,02105	0,00000	2883,90	53,702
0,04251	0,02105	0,00000	3770,12	61,401
0,06823	0,02105	0,00000	5963,09	77,221
0,01099	0,03684	0,00000	1856,96	43,092
0,01554	0,03684	0,00000	2106,19	45,893
0,02242	0,03684	0,00000	2516,75	50,167
0,03601	0,03684	0,00000	3423,71	58,512
0,06017	0,03684	0,00000	5401,46	73,494
0,01088	0,05000	0,00000	1909,51	43,697
0,01531	0,05000	0,00000	2156,98	46,443
0,02400	0,05000	0,00000	2680,19	51,770
0,03375	0,05000	0,00000	3342,33	57,812
0,04447	0,05000	0,00000	4146,92	64,396
0,06744	0,05000	0,00000	6167,92	78,536

T A B L A XXXV (continuación)

Temperatura de reacción: 365°C

P_A	P_P	P_W	P_A/v	$\sqrt{P_A/v}$
0,01097	0,00000	0,00703	3531,62	59,427
0,01671	0,00000	0,00703	3965,43	62,971
0,02710	0,00000	0,00703	4816,70	69,402
0,03940	0,00000	0,00703	5925,10	76,974
0,06782	0,00000	0,00703	8970,21	94,711
0,01088	0,00000	0,01737	7424,59	86,166
0,01730	0,00000	0,01737	8123,64	90,131
0,02710	0,00000	0,01737	9235,42	96,101
0,03940	0,00000	0,01737	10741,61	103,642
0,07635	0,00000	0,01737	15982,50	126,422
0,01131	0,00000	0,03052	14540,88	120,585
0,01755	0,00000	0,03052	15421,38	124,182
0,02534	0,00000	0,03052	16664,04	129,089
0,03696	0,00000	0,03052	18698,80	136,743
0,06823	0,00000	0,03052	24167,15	155,458

Coeficiente	Valor calculado	Confianza
d	34,400	0,127
a	617,02	2,61
b	49,902	3,176
c	2592,8	5,8

T A B L A XXXVI

Temperatura de reacción: 375°C

p_A	p_P	p_W	p_A/v	$\sqrt{p_A/v}$
0,01088	0,00000	0,00000	1169,04	34,191
0,01384	0,00000	0,00000	1276,49	35,728
0,01670	0,00000	0,00000	1383,88	37,200
0,02517	0,00000	0,00000	1728,99	41,581
0,03890	0,00000	0,00000	2370,39	48,686
0,05980	0,00000	0,00000	3527,49	59,393
0,01088	0,02105	0,00000	1284,28	35,836
0,01670	0,02105	0,00000	1508,22	38,835
0,02289	0,02105	0,00000	1766,66	42,031
0,03004	0,02105	0,00000	2091,79	45,736
0,04251	0,02105	0,00000	2722,27	52,175
0,06823	0,02105	0,00000	4285,56	65,464
0,01099	0,03684	0,00000	1376,00	37,094
0,01554	0,03684	0,00000	1556,75	39,455
0,02242	0,03684	0,00000	1848,79	42,997
0,03601	0,03684	0,00000	2502,63	50,026
0,06017	0,03684	0,00000	3905,84	62,496
0,01088	0,05000	0,00000	1450,24	38,082
0,01531	0,05000	0,00000	1629,04	40,361
0,02400	0,05000	0,00000	2011,68	44,852
0,03374	0,05000	0,00000	2488,07	49,880
0,04447	0,05000	0,00000	3069,71	55,405
0,06744	0,05000	0,00000	4526,21	67,277
0,01097	0,00000	0,00703	2182,84	46,720
0,01671	0,00000	0,00703	2469,49	49,694

T A B L A XXXVI (continuación)

Temperatura de reacción: 375°C

P_A	P_P	P_W	P_A/v	$\sqrt{P_A/v}$
0,02710	0,00000	0,00703	3029,86	55,044
0,03940	0,00000	0,00703	3772,88	61,424
0,06782	0,00000	0,00703	5785,35	76,061
0,01088	0,00000	0,01737	4230,77	65,044
0,01730	0,00000	0,01737	4677,25	68,390
0,02710	0,00000	0,01737	5392,11	73,431
0,03940	0,00000	0,01737	6375,41	79,846
0,07635	0,00000	0,01737	9776,53	98,876
0,01131	0,00000	0,03052	7846,32	88,579
0,01755	0,00000	0,03052	8433,57	91,834
0,02534	0,00000	0,03052	9216,42	96,002
0,03696	0,00000	0,03052	10388,22	101,923
0,06823	0,00000	0,03052	13920,28	117,984

Coeficiente	Valor calculado	Confianza
d	28,580	0,025
a	516,27	0,52
b	77,541	0,62
c	1776,9	1,1

T A B L A XXXVII

Temperatura de reacción: 390°C

P_A	P_P	P_W	P_A/v	$\sqrt{P_A/v}$
0,01088	0,00000	0,00000	710,328	26,652
0,01434	0,00000	0,00000	787,266	28,058
0,01910	0,00000	0,00000	900,185	30,003
0,02500	0,00000	0,00000	1049,959	32,403
0,03375	0,00000	0,00000	1293,518	35,965
0,04363	0,00000	0,00000	1598,086	39,976
0,08189	0,00000	0,00000	3085,790	55,549
0,01088	0,02105	0,00000	868,983	29,478
0,01670	0,02105	0,00000	1014,498	31,851
0,02289	0,02105	0,00000	1181,176	34,368
0,03004	0,02105	0,00000	1389,340	37,273
0,04251	0,02105	0,00000	1794,280	42,358
0,06823	0,02105	0,00000	2785,616	52,778
0,01099	0,03684	0,00000	1001,497	31,646
0,01554	0,03684	0,00000	1121,662	33,491
0,02242	0,03684	0,00000	1317,193	36,293
0,03601	0,03684	0,00000	1749,547	41,827
0,06017	0,03684	0,00000	2671,296	51,684
0,01088	0,05000	0,00000	1112,620	33,356
0,01531	0,05000	0,00000	1236,795	35,168
0,02400	0,05000	0,00000	1497,146	38,692
0,03375	0,05000	0,00000	1821,535	42,679
0,04447	0,05000	0,00000	2213,045	47,043
0,06744	0,05000	0,00000	3181,011	56,400
0,01097	0,00000	0,00703	1207,978	34,756

T A B L A XXXVII (continuación)

Temperatura de reacción: 390°C

P_A	P_P	P_W	P_A/v	$\sqrt{P_A/v}$
0,01671	0,00000	0,00703	1375,829	37,092
0,02710	0,00000	0,00703	1707,739	41,324
0,03940	0,00000	0,00703	2147,205	46,337
0,06782	0,00000	0,00703	3357,470	57,943
0,01088	0,00000	0,01737	2173,049	46,616
0,01730	0,00000	0,01737	2425,487	49,249
0,02710	0,00000	0,01737	2832,396	53,220
0,03940	0,00000	0,01737	3388,844	58,213
0,07635	0,00000	0,01737	5374,232	73,309
0,01131	0,00000	0,03052	3828,396	61,874
0,01755	0,00000	0,03052	4151,911	64,435
0,02534	0,00000	0,03052	4569,916	67,601
0,03696	0,00000	0,03052	5242,655	72,406
0,06823	0,00000	0,03052	7250,147	85,148

Coeficiente	Valor calculado	Confianza
d	22,209	0,014
a	407,44	0,28
b	134,31	0,35
c	1149,9	0,63

T A B L A XXXVIII

Temperatura de reacción: 418°C

p_A	p_P	p_W	p_A/v	$\sqrt{p_A/v}$
0,01088	0,0	0,0	303,471	17,420
0,01480	0,0	0,0	341,860	18,489
0,01993	0,0	0,0	395,617	19,890
0,02719	0,0	0,0	478,215	21,868
0,04121	0,0	0,0	660,499	25,700
0,08047	0,0	0,0	1326,215	36,417

Coeficiente	Valor calculado	Confianza
d	14,448	0,010
a	273,02	0,24

T A B L A XXXIX

Temperatura de reacción: 405°C

p_A	p_P	p_W	p_A/v	$\sqrt{p_A/v}$
0,01088	0,0	0,0	443,579	21,061
0,01510	0,0	0,0	503,085	22,429
0,02302	0,0	0,0	625,971	25,019
0,03223	0,0	0,0	785,190	28,021
0,04147	0,0	0,0	963,090	31,034

Coeficiente	Valor calculado	Confianza
d	17,509	0,020
a	326,11	0,73

Los valores de los coeficientes de la ecuación de velocidad reducida obtenidos se resumen en la Tabla XL.

T A B L A XL

Temperatura °C	Valor de los coeficientes			
	d'	a'	b'	c'
320	83,073	1423,3	-	-
340	54,160	934,87	19,287	6092,7
355	40,834	724,83	32,755	3633,6
365	34,400	617,02	49,902	2592,8
375	28,580	516,27	77,541	1776,9
390	22,209	407,44	134,31	1149,9
405	17,509	326,11	-	-
418	14,448	273,02	-	-

Con estos datos se calcularon los valores de K_A , K_W , K_p y $(s\vec{k}'EL) = \vec{K}_2$ que se dan en la Tabla XLI.

T A B L A XLI

Temperatura °C	K _A	K _W	K _P	$\frac{+}{K_2 \cdot 10^4}$
320	17,13	-	-	0,0846
340	17,26	0,3561	112,50	0,1945
355	17,76	0,8021	89,00	0,3379
365	17,93	1,450	75,38	0,4713
375	18,06	2,712	62,18	0,6780
390	18,35	6,049	51,80	1,106
405	18,62	-	-	1,752
418	18,89	-	-	2,535

Con los valores de las constantes, sustituidos en la ecuación de velocidad de deshidratación del isopropanol:

$$v = \frac{\text{skEL } K_A}{(1 + K_A p_A + K_P p_P + K_W p_W)^2} p_A \quad \{13\}$$

se obtienen las siguientes expresiones, para las temperaturas estudiadas:

Temperatura: 320°C

$$v = \frac{14,492 \cdot 10^{-5}}{(1 + 17,13p_A)^2} p_A \quad \{13a\}$$

Temperatura: 340°C

$$v = \frac{34,088 \cdot 10^{-5}}{(1 + 17,26p_A + 0,3561p_P + 112,50p_W)^2} p_A \quad \{13b\}$$

Temperatura: 355°C

$$v = \frac{60,011 \cdot 10^{-5}}{(1 + 17,76p_A + 0,8021p_P + 89,00p_W)^2} p_A \quad \{13c\}$$

Temperatura: 365°C

$$v = \frac{84,504 \cdot 10^{-5}}{(1 + 17,93p_A + 1,450p_P + 75,38p_W)^2} p_A \quad \{13d\}$$

Temperatura: 375°C

$$v = \frac{122,44 \cdot 10^{-5}}{(1 + 18,06p_A + 2,712p_P + 62,18p_W)^2} p_A \quad \{13e\}$$

Temperatura: 390°C

$$v = \frac{202,95 \cdot 10^{-5}}{(1 + 18,35p_A + 6,049p_P + 51,80p_W)^2} p_A \quad \{13f\}$$

Temperatura: 105°C

$$v = \frac{326,22 \cdot 10^{-5}}{(1 + 18,62p_A)^2} p_A \quad \{13g\}$$

Temperatura: 418°C

$$v = \frac{478,86 \cdot 10^{-5}}{(1 + 18,89p_A)^2} p_A \quad \{13h\}$$

Las v , en moles/min.gr. de catalizador calculadas con las ecuaciones anteriores y las experimentales se dan en la Tabla XLII.

T A B L A XLII

Tempe- ratura °C	v. 10 ⁻⁶		Tempe- ratura °C	v. 10 ⁻⁶	
	calc.	exp.		calc.	exp.
320	1,120	1,114	340	0,490	0,483
	1,310	1,311		0,739	0,745
	1,528	1,525		2,535	2,601
	1,785	1,795		3,392	3,395
	1,952	1,952		3,970	3,971
	2,063	2,061		4,404	4,395
	2,075	2,072		4,781	4,765
340				4,876	4,864
	2,629	2,631		2,591	2,594
	3,081	3,073		3,230	3,233
	3,548	3,546		3,897	3,905
	4,017	4,000		4,595	4,589
	4,527	4,521		4,924	4,848
	4,813	4,787		2,551	2,561
	4,846	4,829		3,177	3,187
	0,954	0,954		3,990	4,004
	1,316	1,317		4,492	4,490
	1,810	1,811		4,730	4,747
	2,198	2,194		4,829	4,819
	2,637	2,635	355	4,588	4,594
	0,378	0,373		5,333	5,332
	0,541	0,560		6,118	6,128
	0,789	0,780		6,835	6,854
	1,016	1,016		7,680	7,690
	1,421	1,412		8,267	8,275
	0,180	0,678		8,138	8,145
	0,266	0,271		1,984	1,988
	0,364	0,368			

T A B L A XLII (continuación)

Tempe- ratura °C	v.10 ⁻⁶		Tempe- ratura °C	v.10 ⁻⁶	
	calc.	exp.		calc.	exp.
355	2,713	2,715	355	6,700	6,692
	3,655	3,655		7,539	7,521
	4,370	4,365		7,942	7,969
	5,080	5,079		8,077	8,080
	0,870	0,869	365	6,435	6,412
	1,275	1,263		6,959	7,513
	1,772	1,779		8,643	8,611
	2,243	2,245		9,780	9,754
	3,009	2,991		10,750	10,720
	0,442	0,443		11,450	11,410
	0,649	0,650		11,750	11,710
	0,877	0,875		11,500	11,470
	1,160	1,164		3,109	3,107
	1,686	1,686		4,217	4,214
	4,460	4,454		5,632	5,627
	5,822	5,812		6,658	6,650
	6,780	6,784		7,600	7,561
	7,502	7,502		1,465	1,465
	8,124	8,143		2,131	2,129
	8,239	8,258		2,931	2,935
	4,405	4,387		3,661	3,668
	5,472	5,463		4,767	4,777
	6,606	6,593		0,779	0,780
	7,764	7,761		1,134	1,138
	8,200	8,224		1,519	1,520
	4,236	4,288		1,989	1,976
	5,334	5,327			

T A B L A XLII (continuación)

Tempe- ratura °C	v.10 ⁻⁶		Tempe- ratura °C	v.10 ⁻⁶	
	calc.	exp.		calc.	exp.
365	2,817	2,823	375	10,450	10,440
	6,126	6,209		11,720	11,720
	7,990	9,253		2,571	2,572
	9,353	9,423		2,128	3,699
	10,280	10,410		5,027	5,026
	11,190	11,270		6,191	6,181
	11,350	11,440		7,812	7,809
	5,947	5,916		1,440	1,442
	7,457	7,377		2,080	2,081
	8,946	8,908		2,758	2,749
	10,550	10,520		3,560	3,558
	11,180	11,140		4,896	4,902
	5,725	5,698		8,484	8,472
	7,135	7,100		10,580	11,070
	9,033	8,954		12,960	12,960
	10,140	10,100		14,380	14,360
	10,750	10,720		15,630	15,610
	10,950	10,930		15,940	15,920
				7,982	7,984
				10,000	9,981
375	9,314	9,300		12,110	12,120
	10,790	10,840		14,400	14,390
	12,060	12,060		15,400	15,400
	14,570	14,560		7,521	7,503
	16,440	16,410		9,412	9,401
	16,940	16,950		11,950	11,930
	5,024	5,027		13,580	13,560
	6,765	6,776		14,490	14,490
	8,945	8,945			

T A B L A XLII (continuación)

Tempe- ratura °C	v.10 ⁻⁶		Tempe- ratura °C	v.10 ⁻⁶	
	calc.	exp.		calc.	exp.
375	14,900	14,900	390	21,650	21,630
				23,720	23,690
390	15,330	15,320		24,470	24,490
	18,240	18,220		10,850	10,970
	21,270	21,220		13,470	13,850
	23,840	23,810		17,040	17,020
	26,130	26,090		20,590	20,580
	27,300	27,300		22,550	22,520
	26,520	26,540		9,787	9,780
	9,089	9,084		12,030	12,380
	12,140	12,140		16,050	16,030
	15,880	15,870		18,560	18,530
	18,350	18,350		20,120	20,090
	20,230	20,200		21,230	21,200
	5,006	5,007			
	7,143	7,133	405	24,570	24,530
	9,557	9,569		30,010	30,020
	11,610	11,630		36,820	36,780
	14,210	14,210		41,070	41,050
	2,953	2,953		43,100	43,060
	4,226	4,229			
	5,542	5,543	418	35,880	35,850
	7,063	7,062		43,310	43,300
	9,424	9,428		50,410	50,380
	12,530	12,520		56,880	56,870
	16,060	16,460		62,420	62,390
	19,030	19,380		60,540	60,670

La concordancia entre ambos valores permite también en este caso, afirmar que la ecuación de velocidad representa con bastante seguridad el mecanismo de la reacción.

IV.1.c. Mecanismo de las reacciones.

De todos los mecanismos propuestos el único cuya ecuación se ajusta a los datos experimentales es aquél donde la molécula del isopropanol se adsorbe sobre un centro activo de la superficie catalítica. Una vez adsorbida se une a otro centro activo adyacente y del mismo tipo, se energiza y se rompe en dos moléculas de productos que quedan adsorbidos. A continuación las moléculas de los productos se desorben.

El paso elemental más lento es la reacción de superficie, o sea la unión de la molécula de isopropanol con el segundo centro activo, su energización y ruptura para dar dos moléculas de productos. La ecuación de velocidad de esta reacción es la que se encontró anteriormente {10} y que satisface los datos experimentales.

Tanto la reacción de deshidrogenación como la de deshidratación, transcurren siguiendo el mismo mecanismo, lo cual parece lógico, pues, una vez adsorbido el isopropanol, depende de como se efectúe la energización y su ruptuo

ra para dar una u otra clase de productos.

La concordancia entre los datos experimentales y los calculados con la ecuación de velocidad obtenida, con firma, hasta cierto punto, la validez del mecanismo repre sentado por la ecuación. Este tipo de mecanismos es fre cuente, particularmente en las reacciones de deshidrogena ción y deshidratación de alcoholes, y en la bibliografía se citan numerosos casos.

IV.1.d. Coeficientes de temperatura de K_A , K_i , \vec{K}_1 y \vec{K}_2 .

La representación gráfica de los logaritmos de las constantes frente al inverso de la temperatura absoluta, da rectas, de las cuales, en virtud de la ecuación de Arrhenius (22) se calculan los correspondientes coeficientes de temperatura. Estos coeficientes se dan en la siguiente Tabla XLIII.

T A B L A XLIII

Reacción de deshidrogenación:

$$\begin{aligned} E_A &= 16,6 \text{ Kcal/mol} \\ \Delta H_A &= 0,14 \quad " \\ \Delta H_R &= -20,7 \quad " \\ \Delta H_S &= -35,0 \quad " \end{aligned}$$

Reacción de deshidratación:

$$\begin{aligned} E_A &= 27,8 \text{ Kcal/mol} \\ \Delta H_A &= 0,91 \quad " \\ \Delta H_P &= 45,0 \quad " \\ \Delta H_W &= -12,5 \quad " \end{aligned}$$

Los valores de las energías de activación aparente están de acuerdo con los encontrados en la bibliografía (23): 15,2 Kcal/mol para la reacción de deshidrogenación, y 27,4 Kcal/mol para la de deshidratación. En un estudio análogo, utilizando la técnica microcatalítica (13) se han obtenido 16,7 y 29,0 Kcal/mol, respectivamente. El hecho de que varios autores y por distintas técnicas experimentales, conducen a resultados concordantes, permite suponer que estos están muy próximos a los verdaderos.

Cuando hay cierta dispersión de puntos, la determi-

nación gráfica de la pendiente puede ser errónea, y de allí, los coeficientes de temperatura. Por ello, las rectas, que son del tipo $y = a + bx$, se ajustaron por el método de mínimos cuadrados.

La pendiente se calcula por la expresión:

$$b = \frac{n \sum (\frac{1}{T} 10^3) (\log K) - \sum (\frac{1}{T} 10^3) \sum (\log K)}{n \sum (\frac{1}{T} 10^3)^2 - (\sum \frac{1}{T} 10^3)^2}$$

y la ordenada en el origen:

$$a = \frac{\sum (\frac{1}{T} 10^3)^2 \sum (\log K) - \sum (\frac{1}{T} 10^3) \sum (\frac{1}{T} 10^3) (\log K)}{n \sum (\frac{1}{T} 10^3)^2 - (\sum \frac{1}{T} 10^3)^2}$$

donde n es el número de puntos experimentales y K la constante considerada.

La desviación standard se obtiene de las fórmulas:

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{d^2}{n-2}}$$

donde

$$d = \sum (\log K_{\text{exp.}} - \log K_{\text{calculado}})$$

y

$$\sigma_b = \sigma_y \sqrt{\frac{n}{n \sum (\frac{1}{T} 10^3)^2 - (\sum \frac{1}{T} 10^3)^2}}$$

$$\sigma_a = \sigma_y \sqrt{\frac{\sum (\frac{1}{T} 10^3)^2}{n \sum (\frac{1}{T} 10^3)^2 - (\sum \frac{1}{T} 10^3)^2}}$$

Los coeficientes obtenidos por ajuste con, su desviación máxima, se dan en la Tabla XLIV:

T A B L A XLIV

Reacción de deshidrogenación:

$$\begin{aligned} E_A &= 15,9 \pm 0,3 \text{ Kcal/mol} \\ \Delta H_A &= 0,14 \pm 0,09 \text{ " } \\ \Delta H_R &= -20,5 \pm 0,3 \text{ " } \\ \Delta H_S &= -34,3 \pm 0,5 \text{ " } \end{aligned}$$

Reacción de deshidratación:

$$\begin{aligned} E'_A &= 28,1 \pm 0,2 \text{ Kcal/mol} \\ \Delta H'_A &= 0,78 \pm 0,05 \text{ " } \\ \Delta H_P &= 45 \pm 1 \text{ " } \\ \Delta H_W &= -12,3 \pm 0,4 \text{ " } \end{aligned}$$

Estos valores difieren poco de los obtenidos gráficamente debido a la pequeña dispersión de los puntos. Pero la desviación máxima es grande para los coeficientes de temperatura de ΔH_A y $\Delta H'_A$, indicando que tienen poca precisión.

IV.2. Método cinético de Balandin

IV.2.a. Teoría de multipletes

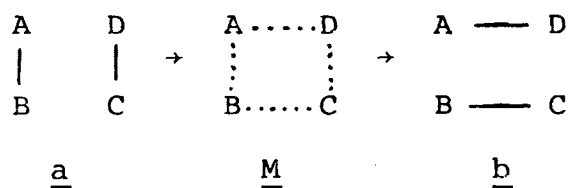
La teoría de multipletes de Balandin (18) (24) de la que deriva su método cinético, desarrolla el papel del factor geométrico en la catálisis heterogénea. Cuando una molécula se adsorbe sobre la superficie catalítica, la red cristalina del catalizador y la estructura de la molécula deben tener cierta semejanza para que pueda formarse el complejo activado.

La adsorción y orientación de la molécula depende de las distancias interatómicas de esta y de las distancias entre átomos de la red del catalizador. Las moléculas adsorbidas se colocan de tal forma que los átomos se enlacen con los puntos activos, mientras que el resto de la molécula queda más o menos perpendicularmente a la superficie. El número de átomos del reactante que están unidos al catalizador determinan el índice de grupo; será 2 (doblete) para el caso de alcoholes alifáticos de cadena normal, 6 (sexteto) para núcleos bencénicos, etc.

Teniendo en cuenta solamente estas condiciones geométricas, una molécula en la cual la distancia entre átomos de carbono sea a, no podrá adsorberse sobre catalizadores que tengan centros activos a distancia b, si $a < b$. En otras pa

labras, las moléculas reactantes deben cumplir ciertas condiciones geométricas para que puedan adsorberse, y, por tanto, para que haya catálisis heterogénea. Estas hipótesis constituyen el principio de la correspondencia estructural de la teoría de multipletes.

Con este está relacionado el principio de la correspondencia energética, según el cual para catalizadores más efectivos, el calor de formación E' y el de descomposición E'' del complejo múltiple adsorbido \underline{M} deben ser iguales. Llamando Q la energía de enlace en el multiplete \underline{a} , que se transforma en producto de reacción \underline{b} , a través del complejo múltiple \underline{M} :



se tiene:

$$\begin{aligned}
 E' &= -Q_{A-B} - Q_{C-D} + (Q_{A-K} + Q_{B-K} + Q_{C-K} + Q_{D-K}) \\
 E'' &= Q_{A-D} + Q_{B-C} - (Q_{A-K} + Q_{B-K} + Q_{C-K} + Q_{D-K})
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

donde Q_{A-B} , Q_{C-D} , Q_{A-D} , Q_{B-C} son las energías de ruptura de enlaces A-B y C-D y las de formación de enlaces A-D y B-C, mientras que Q_{A-K} , Q_{B-K} , Q_{C-K} y Q_{D-K} son las energías de enlaces formados entre los átomos de la molécula reaccionante

con el catalizador K.

Las ecuaciones {14} se justifican cuando el paso de terminante de la velocidad de reacción es la reacción de superficie. La energía de activación está relacionada con $E = E' - E''$ por la relación:

$$E = 11,5 - \gamma E$$

donde el valor de γ varía según que la reacción sea exotérmica o endotérmica (25).

La teoría de multipletes conduce también, para reacciones con doblete, al principio de la conservación del ángulo de valencia (26) que establece que, según el ángulo de valencia de carbonos unidos por enlaces simples o dobles, la reacción será favorecida sobre catalizadores con constante de red mayor o menor.

La hipótesis de partida de la teoría de multipletes consiste en suponer la superficie del catalizador cuasi-homogénea, o sea que la relación entre dos tipos de centros activos sea constante:

$$Z_i = \frac{K_i}{K_A} = \text{constante} \quad \{15\}$$

Si se aplica la ley de adsorción de Langmuir a cada

uno de los tipos de centros activos, se ve que la expresión para la adsorción a la saturación

$$\Gamma_1 = sp_1 / \sum Z_r p_r \quad (16)$$

no depende del aspecto de la isoterma siempre y cuando la ley de intercambio permanezca válida. Por tanto, en la expresión general de la velocidad de reacción sobre superficies heterogéneas:

$$\frac{dx}{dt} = \int k \Gamma_1 d_1 \quad (17)$$

y llamando ϕ la función de distribución:

$$\frac{dx}{dt} = \iiint \dots \int k_o e^{-\epsilon/RT} \frac{K_1 p_1}{1 + \sum K_i p_i} \phi(K_1, K_2 \dots K_r) dK_1, dK_2 \dots dK_r \quad (18)$$

se tiene que:

$$ds = \phi(K_1, K_2 \dots K_r) dK_1, dK_2 \dots dK_r = \phi(K_1) dK_1 = \phi(\epsilon) d\epsilon \quad (19)$$

En la proximidad de la saturación y cuando

$$\phi(\epsilon) = \alpha e^{h\epsilon} \quad (20)$$

la ecuación {11} se transforma en:

$$\frac{dx}{dt} = k_o \alpha \frac{p_1}{\sum Z_r p_r} \int_{\epsilon_{min}}^{\epsilon_{max}} e^{(h-1/RT)\epsilon} d\epsilon \quad (21)$$

que integrada da la ecuación fundamental de Balandin (18) (27):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_o \alpha}{h-1/RT} e^{(h-1/RT) \epsilon} \frac{p_1}{\sum z_r p_r} \quad (22)$$

donde la exponencial de e se ha escrito en forma general puesto que ϵ_{\max} se puede despreciar cuando $h < 1/RT$ y ϵ_{\min} cuando $h > 1/RT$.

En la ecuación {22} dx/dt es la velocidad de reacción, z_r es constante, ϵ es la energía de activación, p_1 es la presión parcial, h es un parámetro debido al carácter exponencial de la distribución de centros activos e i es el número de la sustancia.

IV.2.b. Método cinético

La obtención de datos cinéticos para una reacción monomolecular se reduce a encontrar los valores de z_i para todos los productos de reacción a distintas temperaturas. Los datos experimentales se obtienen por el método dinámico en régimen estacionario.

Sean \underline{m} moles de reactante (gas o vapor) que pasan por un lecho catalítico de altura l , colocado en un reactor de sección σ . La variación del número de moles, debida

a la reacción, será para una altura dl :

$$dm = k \Gamma_1 \sigma \, dl \quad (23)$$

donde k es la constante de velocidad de la reacción y Γ_1 representa la adsorción del reactante. Para recubrimiento total de la superficie, σ , si p_i es la presión parcial de la sustancia i, e p_1 la presión parcial del reactante la ecuación (23) se transforma en:

$$dm = k \frac{\sigma p_1}{\sum p_1} \sigma \, dl \quad (24)$$

La relación entre la presión parcial p_i en una determinada sección del reactor y la presión total P_T dentro del mismo, es igual a la relación entre el número de moles N_i que pasan por dicha sección por unidad de tiempo y el número total de moles, $\sum N_i$:

$$\frac{p_i}{P_T} = \frac{N_i}{\sum N_i} \quad (25)$$

Cuando la sustancia i, pasa por el reactor a una velocidad constante A_i moles/seg., por la sección dada habrán pasado debido a la reacción:

$$N_i = (A_i - v_i m) \text{ moles/seg.} \quad (26)$$

siendo v_i el coeficiente estequiométrico (para el reactante -1, para el producto de deshidrogenación 1, para el hi-

drógeno variable según el caso, y para sustancias ajenas a la reacción 4).

De {24} {25} y {26} se tiene:

$$\frac{dm}{dl} = \text{oks} \frac{A_1 - m}{\sum Z_i (A_i + v_i m)}$$

que integrada entre 0 y l, conduce a la ecuación cinética general:

$$\ln \frac{A_1}{A_1 - m} \left[(\sum A_i + A_1 \sum v_i) + P (\sum Z_i A_i + A_1 \sum Z_i v_i) \right] - (\sum v_i + P \sum Z_i v_i) m = P Z_1 K V \quad \{27\}$$

donde $K = k_s$ y $V = \sigma l = \text{volúmen del catalizador}$.

Cuando la alimentación del reactor consiste en reactante puro, $A_2=A_3=A_4=0$, $Z_1=1$, $v_1=v_2=v_3=1$ y si P es grande, la ecuación general {27} se reduce a:

$$A_1 (Z_2 + v_3 Z_3) \ln \frac{A_1}{A_1 - m_0} - (Z_2 + v_3 Z_3 - 1) m_0 = K V \quad \{28\}$$

Para conversiones pequeñas puede hacerse $KV = m_0$ lo cual permite calcular la constante de velocidad de la reacción y la energía de activación.

Cuando se introduce una mezcla de p_1 de reactante y p_2 de un producto de la reacción en el reactor, $A_3=A_4=0$ y $v_3=1$ con lo que la ecuación general (27) se reduce a:

$$\left[A_1 (Z_2 + Z_3) + A_2 Z_2 \right] \ln \frac{A_1}{A_1 - m} - (Z_2 + Z_3 - 1)m = KV$$

Introduciendo la simplificación, para $\frac{m}{A_1} < 0,1$:

$$\ln \frac{A_1}{A_1 - \frac{m}{A_1}} \approx \frac{m}{A_1}$$

y siendo $Z_3 = 0$, queda:

$$(A_1 Z_2 + A_2 Z_2) \frac{m}{A_1} - (Z_2 - 1)m = KV = m_0$$

de donde:

$$\frac{A_2}{A_1} Z_2 + 1 = \frac{m_0}{m}$$

y despejando Z_2 :

$$Z_2 = \frac{\frac{m_0}{m} - 1}{\frac{A_2}{A_1}} \quad \{29\}$$

La relación de la velocidad de entrada del producto de reacción A_2 y el del reactante puro, puede sustituirse por la relación de presiones parciales p_2 y p_1 , respec-

tivamente, con lo que la ecuación {29} se transforma en:

$$Z_2 = \frac{\frac{m_o}{m} - 1}{\frac{p_2}{p_1}} \quad \{30\}$$

que permite calcular el coeficiente de adsorción relativo Z_2 .

Por otra parte, si $A_1 + A_2 = N$ y $100A_1/N = p$ donde p es el tanto por ciento de reactante en la mezcla, se tiene:

$$A_2 = N - A_1$$

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{N}{A_1} - 1 = \frac{100}{p} - 1, \text{ puesto que } A_1 = \frac{Np}{100}$$

Con ello la ecuación {29} se transforma en:

$$Z_1 = \frac{\frac{m_o}{m} - 1}{\frac{100}{p} - 1} \quad \{31\}$$

Cualquiera de estas dos expresiones, {30} ó {31}, permiten un cálculo aproximado de Z_i .

Cuando las conversiones son mayores de un 10%, no se puede usar la expresión aproximada para el cálculo de Z , sino que se debe emplear la expresión exacta (28):

$$z_2 = \frac{(m_2 - m_1)(t - a) - (m_3 - m_1)(s - a)}{(b - s)(t - a) - (c - t)(s - a)} \quad \{32\}$$

$$z_3 = \frac{(m_3 - m_1)(b - a) - (m_2 - m_1)(c - a)}{(b - s)(t - a) - (c - t)(s - a)} \quad \{33\}$$

para el producto 2 ó 3, respectivamente, donde:

$$a = N_1 \ln\left(1 - \frac{m_1}{N_1}\right) + m_1$$

$$b = N_2 \ln\left(1 - \frac{m_2}{P_2 N_2}\right) + m_2$$

$$c = N_3 P_3 \ln\left(1 - \frac{m_3}{P_3 N_3}\right) + m_3$$

$$s = N_2 P_2 \ln\left(1 - \frac{m_2}{P_2 N_2}\right) + m_2$$

$$t = N_3 \left(P_3 + \frac{1 - P_3}{v}\right) \ln\left(1 - \frac{m_3}{P_3 N_3}\right) + m_3$$

v = coeficiente estequiométrico

De la variación de la constante de velocidad con la temperatura se obtiene la energía de activación, el factor preexponencial y h :

$$\log k_o = \log k + \frac{E}{4,575 T} \quad \{34\}$$

$$h = 2,3(\log k_o - B) \frac{1}{E} \quad (35)$$

Con los valores de Z_i , obtenidos a distintas temperaturas, pueden calcularse las funciones termodinámicas ΔF , ΔH y ΔS . Evidentemente estas cantidades representan las diferencias entre el calor de reacción, entalpía y entropía del producto de reacción y el reactante inicial puro.

IV.2.c. Cálculo de las constantes de velocidad de reacción de deshidrogenación y de los coeficientes de adsorción relativos.

Para aplicar el método cinético de Balandin a los resultados experimentales obtenidos durante este trabajo, es necesario efectuar una serie de cálculos adicionales. A partir de las ecuaciones {12a} hasta {12h} se han obtenido las velocidades de reacción para distintas presiones parciales de reactante. Los valores obtenidos para isopropanol puro se dan en la Tabla XLV.

T A B L A XLV

Temperatura °C	$v_1 \cdot 10^{-6}$ moles/min. gr. de catalizador					
	presión parcial de isopropanol, atm. 10^{-2}					
	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00
320	1,560	1,584	1,556	1,506	1,447	1,386
340	2,521	2,559	2,516	2,437	2,343	2,245
355	3,633	3,694	3,617	3,492	3,349	3,200
365	4,216	4,272	4,194	4,058	3,897	3,731
375	5,022	5,047	4,946	4,780	4,585	4,386
390	6,646	6,720	6,587	6,365	6,107	5,841
405	8,819	8,916	8,738	8,441	8,097	7,743
418	11,018	11,149	10,936	10,571	10,147	9,708

Análogamente se han calculado los valores de las velocidades de reacción cuando se introduce en el reactor una mezcla de isopropanol y un producto de reacción. Estos datos se dan en la Tabla XLVI.

T A B L A XLVI

Presión parcial atm . 10^{-2}			$v_1 \cdot 10^{-6}$ moles/min. gr. de catalizador				
			Temperatura de reacción, °C				
P_A	P_R	P_S	340	355	365	375	390
4,00		0,50	1,809	3,100	3,785	4,656	6,477
4,00		1,00	1,347	2,633	3,377	4,310	6,191
3,00		0,50	1,702	2,992	3,648	4,526	6,337
3,00		1,00	1,226	2,491	3,228	4,168	6,051
3,00		2,00	0,722	1,804	2,528	3,533	5,532
4,00	0,10		1,826	2,940	3,575	4,383	6,095
4,00	0,20		1,368	2,394	3,034	3,871	5,551
3,00	0,10		1,722	2,819	3,440	4,265	5,941
3,00	0,20		1,250	2,239	2,860	3,684	5,343
3,00	0,30		0,950	1,821	2,419	3,218	4,834

Los valores de $v_1 = m_0$ en la Tabla XLV, son muy próximos a las constantes de velocidad de la reacción de deshidrogenación del isopropanol puro. Para conversiones pequeñas, y teniendo en cuenta la simplificación $-\ln(1-x) \approx x$, se obtiene que:

$$v_1 = m_0 = KV = k_1$$

lo cual permite calcular la energía de activación aparente.

Con estos datos y los valores de \underline{m} , o sea de la velocidad de reacción cuando se introducen mezclas de isopropanol y un producto de reacción, se han calculado los coeficientes relativos de adsorción, en virtud de la expresión {30}.

En la Tabla XLVII se dan los valores del coeficiente relativo de adsorción de acetona, Z_R , y en la Tabla XLVIII el de hidrógeno, Z_S .

T A B L A XLVII

Presión parcial		Z_R				
atm . 10^{-2}		Temperatura, °C				
P_A	P_R	340	355	365	375	390
4,00	0,10	16	10	7,8	6,0	4,1
4,00	0,20	17	11	8,2	6,1	4,2
3,00	0,10	14	8,6	6,7	5,3	3,5
3,00	0,20	15	8,7	6,6	5,4	3,6
3,00	0,30	16	9,9	7,4	5,6	3,7
Valor medio		15	9,6	7,3	5,7	3,8

T A B L A XLVIII

Presión parcial		Z_S				
atm . 10^{-2}		Temperatura, °C				
P_A	P_S	340	355	365	375	390
4,00	0,50	3,3	1,5	1,03	0,67	0,33
4,00	1,00	3,6	1,6	1,06	0,68	0,34
3,00	0,50	2,9	1,3	0,94	0,65	0,29
3,00	1,00	3,2	1,3	0,92	0,61	0,29
3,00	2,00	3,7	1,5	1,00	0,63	0,30
Valor medio		3,3	1,4	0,99	0,65	0,31

IV.2.d. Cálculo de las constantes de velocidad de la reacción de deshidratación del isopropanol y de los coeficientes de adsorción relativos.

Para este cálculo se han utilizado las ecuaciones {13a} a {13h}. Los valores de m'_0 obtenidos para el isopropanol puro se dan en la Tabla XLIX y los obtenidos para mezclas binarias de isopropanol-producto de reacción, se dan en la Tabla L.

T A B L A XLIX

Temperatura °C	$v_2 \cdot 10^{-6}$ moles/min. gr. de catalizador				
	presión parcial de isopropanol, atm. 10^{-2}				
	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00
320	2,041	2,102	2,114	2,097	2,063
340	4,772	4,911	4,936	4,893	4,811
355	8,205	8,432	8,439	8,348	8,192
365	11,460	11,750	11,770	11,630	11,910
375	16,510	16,900	16,920	16,720	16,390
390	27,000	27,600	27,590	27,220	26,650
405	42,860	43,740	43,660	43,040	42,100
418	62,150	63,320	63,130	62,150	60,750

T A B L A L

Presión parcial atm . 10^{-2}			$v_2 \cdot 10^{-6}$ moles/min. gr. de catalizador				
			Temperatura de reacción, °C				
P_A	P_P	P_W	340	355	365	375	390
8,00	0,50	0,00	4,804	8,165	11,34	16,21	26,01
8,00	1,00	0,00	4,797	8,138	11,27	16,03	25,39
8,00	2,00	0,00	4,782	8,085	11,14	15,68	24,22
7,00	0,50	0,00	4,885	8,318	11,56	16,52	26,51
7,00	1,00	0,00	4,878	8,289	11,48	16,32	25,83
7,00	2,00	0,00	4,862	8,230	11,34	15,94	24,55
6,00	0,50	0,00	4,927	8,406	11,68	16,70	26,81
6,00	1,00	0,00	4,919	8,374	11,60	16,49	26,06
6,00	2,00	0,00	4,877	8,310	11,44	16,07	24,66
5,00	0,50	0,00	4,901	8,396	11,66	16,66	26,75
5,00	1,00	0,00	4,892	8,361	11,57	16,43	25,94
5,00	2,00	0,00	4,873	8,166	11,40	15,98	24,42
4,00	0,50	0,00	4,762	8,167	11,37	16,25	26,08
4,00	1,00	0,00	4,752	8,129	11,27	16,00	25,21
4,00	2,00	0,00	4,732	8,054	11,08	15,52	23,59
6,00	0,00	0,50	3,030	5,712	8,428	12,81	21,86
5,00	0,00	0,50	2,897	5,522	8,175	12,49	21,42
4,00	0,00	0,50	2,686	5,167	7,708	11,84	20,44
5,00	0,00	1,00	1,909	3,894	6,015	9,60	17,11
4,00	0,00	1,00	1,720	3,550	5,536	8,91	16,01

Los coeficientes de adsorción relativos para el propileno y el agua, calculados a partir de los datos dados en las dos últimas Tablas, se dan en las siguientes Tablas LI y LII.

T A B L A L I

Presión parcial		Z_p				
atm . 10^{-2}		Temperatura, °C				
P_A	P_W	340	355	365	375	390
8,00	0,50	0,022	0,053	0,099	0,18	0,39
8,00	1,00	0,023	0,053	0,099	0,18	0,40
8,00	2,00	0,024	0,053	0,097	0,18	0,40
7,00	0,50	0,022	0,050	0,084	0,17	0,37
7,00	1,00	0,022	0,050	0,092	0,17	0,37
7,00	2,00	0,022	0,050	0,090	0,17	0,38
6,00	0,50	0,022	0,047	0,092	0,16	0,34
6,00	1,00	0,020	0,046	0,088	0,15	0,35
6,00	2,00	0,021	0,046	0,086	0,16	0,35
5,00	0,50	0,020	0,043	0,077	0,14	0,31
5,00	1,00	0,020	0,042	0,077	0,14	0,32
5,00	2,00	0,019	0,044	0,077	0,14	0,32
4,00	0,50	0,016	0,037	0,063	0,13	0,28
4,00	1,00	0,017	0,037	0,067	0,13	0,28
4,00	2,00	0,017	0,037	0,069	0,13	0,29
Valor medio		0,020	0,046	0,086	0,15	0,34

T A B L A LII

Presión parcial		Z_w				
atm . 10^{-2}		Temperatura, °C				
P_A	P_W	340	355	365	375	390
6,00	0,50	7,5	5,7	4,7	3,8	3,1
5,00	0,50	6,9	5,3	4,4	3,5	2,9
4,00	0,50	6,2	4,7	3,9	3,1	2,6
5,00	1,00	7,9	5,8	4,8	3,8	3,1
4,00	1,00	7,1	5,1	4,3	3,4	2,7
Valor medio		7,1	5,3	4,4	3,5	2,9

Hay que subrayar que, para obtener valores de Z_i , es necesario que la disminución de la velocidad de reacción se deba realmente a un desplazamiento adsorptivo del reactante por el producto añadido y no a la disminución de flujo del reactante puro. Por ello deben escogerse los flujos del producto y el del reactante puro (A_1) de tal forma que pertenezcan a la región de la curva, m_0 frente a A_1 , donde m_0 permanezca constante al variar A_1 .

IV.2.e. Coeficientes de temperatura de k_1 y Z_1 , y cálculo de ΔF y ΔS .

De la variación de $v_i = m_o = k_i \approx KV$ con la temperatura se obtienen las energías de activación aparentes para cada una de las reacciones estudiadas. En la Tabla LIII se dan los datos necesarios, siendo k_1 y k_2 los valores medios de las $v_i \cdot 10^{-6}$ para cada temperatura, obtenidos con distintas presiones parciales de isopropanol puro, en la reacción de deshidrogenación y deshidratación, respectivamente.

T A B L A LIII

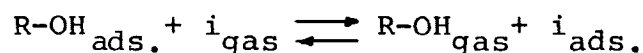
Temperatura de reacción °C	$\frac{1}{T} 10^3$	k_1	$\log k_1$	k_2	$\log k_2$
320	1,447	1,506	5,025	2,083	5,794
340	1,475	2,436	6,927	4,865	5,634
355	1,508	3,497	6,805	8,323	5,435
365	1,543	4,061	6,681	11,600	5,222
375	1,567	4,794	6,608	16,690	5,064
390	1,592	6,377	6,544	27,290	6,920
405	1,631	8,459	6,387	43,080	6,687
418	1,686	10,590	6,178	62,300	6,319

Representando gráficamente estos datos se obtiene:

para la reacción de deshidrogenación : $E_A = 16,1$ Kcal/mol

para la reacción de deshidratación : $E'_A = 27,9$ Kcal/mol

El coeficiente de adsorción relativo, Z_i , es la constante de equilibrio del desplazamiento adsorptivo del isopropanol por el producto de reacción i sobre los centros activos de la superficie catalítica:



$$Z_i = \frac{[R-OH_{gas}][i_{ads.}]}{[R-OH_{ads.}][i_{gas}]} \quad \{36\}$$

y, por tanto, puede introducirse en las expresiones termodinámicas (29):

$$\Delta H = \frac{RT_1 T_2 (\ln Z_i - \ln Z_o)}{T_1 - T_2} \quad \{37\}$$

$$\Delta F = -RT \ln Z_i \quad \{38\}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta F}{T} \quad \{39\}$$

Evidentemente las cantidades ΔH , ΔF , ΔS , representan la diferencia entre el calor, energía libre y entropía del producto y el reactante puro.

De la representación gráfica de la variación de $\log Z_i$ con el inverso de la temperatura absoluta se han calculado las entalpías del desplazamiento adsorptivo de hidrógeno (Z_S), acetona (Z_R), propileno (Z_P) y agua (Z_W), que resultan ser:

$$\Delta H_R = -21,6 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_S = -35,5 \quad "$$

$$\Delta H_P = 45,7 \quad "$$

$$\Delta H_W = -13,7 \quad "$$

Utilizando las expresiones {38} y {39} se han calculado las correspondientes energías libres y entropías para el desplazamiento adsorptivo, y el resultado se resume en la siguiente Tabla LIV.

T A B L A LIV

Tempe- ratura °C	Kcal/mol				cal/mol.grado			
	ΔF_R	ΔF_S	ΔF_P	ΔF_W	ΔS_R	ΔS_S	ΔS_P	ΔS_W
340	-3,30	-1,45	4,76	-2,39	-29,8	-55,5	66,8	-18,5
355	-2,82	-0,42	3,84	-2,08	-29,9	-55,9	66,6	-18,5
365	-2,52	-0,015	3,05	-1,88	-29,9	-55,6	66,8	-18,5
375	-2,24	0,55	2,44	-1,62	-29,9	-55,6	66,7	-18,6
390	-1,76	1,54	1,42	-1,40	-29,9	-55,8	66,8	-18,6

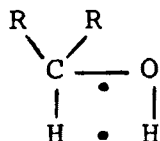
Como puede verse de los resultados obtenidos, tanto ΔH_i como ΔS_i son prácticamente independientes de la temperatura, mientras que ΔF_i varía considerablemente al variar ésta.

IV.2.f. Energías de enlace entre los átomos del isopropanol y los centros activos del catalizador.

Cuando la reacción de superficie es el paso elemental del mecanismo de la reacción que determina la velocidad de la reacción, siguiendo las hipótesis de la teoría de multipletes será posible determinar las energías de enlace entre los átomos de la molécula del reactante y la superficie catalítica.

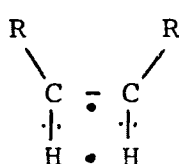
Este paso elemental puede subdividirse en otros tres, la molécula se adsorbe sobre la superficie catalítica según un índice que da cuenta del número de átomos o grupos que se enlazan con la superficie; con ello se forma un complejo intermedio adsorbido donde los enlaces no se han roto, sino de formado y, finalmente se forman los productos por la redistribución y rotura de estos enlaces.

De acuerdo con la teoría de multipletes el isopropanol se adsorbe, con un índice 2 (doblete):

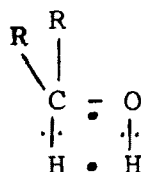


y las energías de enlace entre carbono, oxígeno e hidrógeno podrán determinarse estudiando tres reacciones que impliquen este tipo de grupos, por separado, evidentemente manteniendo el índice 2 y para el mismo catalizador.

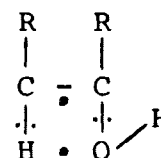
Para las reacciones de deshidrogenación de un hidrocarburo (I), de deshidrogenación del alcohol (II) y de hidratación del alcohol (III) los grupos que reaccionan con la superficie son:



I



II



III

donde R representa un grupo o hidrógeno. De acuerdo con el principio de la correspondencia energética de la teoría de multipletes, la barrera energética, para cada uno de estos tres procesos, deberá ser igual a la suma de las energías de rotura de enlace entre los átomos de la molécula y la suma de las energías de formación de los enlaces entre estos átomos y la superficie catalítica. Llamando $Q_{\text{C-H}}$, $Q_{\text{C-O}}$ y $Q_{\text{O-H}}$ las energías de ruptura de los enlaces C-H, C-O

y O-H, y Q_{H-K} , Q_{O-K} y Q_{C-K} a las energías de formación de enlaces H-K, O-K y C-K (donde K indica catalizador) se tiene:

1) Para la deshidrogenación del hidrocarburo:

$$E_1 = -2Q_{C-H} + 2Q_{C-K} + 2Q_{H-K} \quad \{40\}$$

2) Para la deshidrogenación del alcohol secundario:

$$E_2 = -Q_{C-H} - Q_{O-H} + Q_{C-K} + Q_{O-K} + 2Q_{H-K} \quad \{41\}$$

3) Para la deshidratación del alcohol secundario:

$$E_3 = -Q_{C-H} - Q_{C-O} + Q_{H-K} + Q_{O-K} + 2Q_{C-K} \quad \{42\}$$

Resolviendo el sistema formado por estas tres ecuaciones, respecto a Q_{C-K} , Q_{H-K} y Q_{O-K} se tiene:

$$\begin{aligned} Q_{C-K} &= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2}E_1 - E_2 + E_3 + Q_{C-O} + Q_{C-H} - Q_{O-H} \right] \\ Q_{H-K} &= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2}E_1 + E_2 - E_3 + Q_{C-H} + Q_{O-H} - Q_{C-O} \right] \\ Q_{O-K} &= \frac{1}{2} \left[E_2 + E_3 - \frac{3}{2}E_1 + Q_{O-H} + Q_{C-O} - Q_{C-H} \right] \end{aligned} \quad \{43\}$$

La energía de activación, E_A , de la reacción catalítica heterogénea está relacionada con E_i por la expresión (26) (30):

$$E_A = A - \gamma E_i \quad \{44\}$$

donde γ indica que en la reacción no ocurre una ruptura completa del enlace. Suponiendo su deformación $A \approx 0$, el valor de γ para una reacción exotérmica es de 0,75 y para la endotérmica es 0,25. Teniendo en cuenta la relación:

$$E_A = -0,75 E_i \quad (45)$$

y sustituyendo los valores termoquímicos de Q_{C-H} , Q_{C-O} , Q_{O-H} que se encuentran en tablas (31) (32), las ecuaciones {43} se transforman en:

$$\begin{aligned} Q_{H-K} &= \frac{1}{3}(-E_{A1} - 2E_{A2} + 2E_{A3}) + 62 \quad \text{Kcal/mol} \\ Q_{C-K} &= \frac{1}{3}(-E_{A1} + 2E_{A2} - 2E_{A3}) + 36,7 \quad " \\ Q_{O-K} &= \frac{1}{3}(3E_{A1} - E_{A2} - E_{A3}) + 48,8 \quad " \end{aligned} \quad (46)$$

que permiten calcular las energías de enlace entre los átomos C, H y O con el catalizador K, en función de las energías de activación (E_{A1}) de la reacción de deshidrogenación de un hidrocarburo, de la deshidrogenación (E_{A2}) del alcohol secundario y de la deshidratación (E_{A3}) del mismo alcohol secundario.

Sustituyendo en las ecuaciones {46} los valores de E_{A2} , E_{A3} obtenidos, 16,1 Kcal/mol y 27,9 Kcal/mol, respectivamente y para E_{A1} el valor de 44,0 Kcal/mol obtenido en la deshidrogenación de tetralina sobre óxido de praseodimio (33) resulta:

$$Q_{H-K} = 55,2 \text{ Kcal/mol}$$

$$Q_{C-K} = 14,2 \quad "$$

$$Q_{O-K} = 63,3 \quad "$$

Las energías de enlace que une los tres átomos del doblete adsorbido están en la secuencia: $Q_{O-K} > Q_{H-K} > Q_{C-K}$ de acuerdo con los datos encontrados en la bibliografía, para otros óxidos de tierras raras (30).

V. DISCUSION DE RESULTADOS

El tratamiento de los datos experimentales por el método de Hougen y Watson ha permitido obtener el mecanismo más probable de entre los supuestos como posibles e indicados en IV.1. Las hipótesis de partida han sido idénticas para las dos reacciones estudiadas: la deshidrogenación y la deshidratación del isopropanol sobre óxido de praseodimio.

Según este mecanismo, la molécula de isopropanol se absorbe sobre un centro activo de la superficie catalítica, a continuación se adsorbe sobre otro adyacente y del mismo tipo, se energiza y se rompe en dos moléculas de productos adsorbidos. Finalmente los productos se desorben. Las dos reacciones estudiadas siguen el mismo mecanismo, siendo el paso determinante de la velocidad de reacción la reacción de superficie y las ecuaciones de velocidad:

para la reacción de deshidrogenación,

$$v_1 = \frac{s k_{EL} K_A}{(1 + K_A p_A + K_R p_R + K_S p_S)^2} \left(p_A - p_R p_S \frac{1}{K} \right) \quad \{47\}$$

y para la reacción de deshidratación,

$$v = \frac{sk'ELK_A}{(1 + K_A p_A + K_P p_P + K_W p_W)^2} \left(p_A - p_P p_W \frac{1}{K} \right) \quad (48)$$

Las energías de activación aparentes obtenidas, $E_1 = 15,9 \pm 0,3$ Kcal/mol y $E_2 = 28,1 \pm 0,2$ Kcal/mol, para la reacción de deshidrogenación y deshidratación, respectivamente, están de acuerdo con los datos que se encuentran en la bibliografía (23) (33). El calor de adsorción del isopropanol en ambas reacciones es muy pequeño y próximo a cero, lo que hace suponer que la superficie catalítica está prácticamente saturada a partir de la temperatura más baja de trabajo.

El método de Hougen y Watson no permite obtener más información sobre el paso determinante de la velocidad de reacción, en este caso la reacción de superficie. La teoría de multipletes de Balandin considera solamente este paso, por lo cual se ha aplicado al estudio de los datos experimentales obtenidos en este trabajo.

Las correspondientes energías de activación aparentes obtenidas de la representación gráfica de la variación de la velocidad de reacción con el inverso de la temperatura absoluta, fueron: $E_1 = 16,1$ Kcal/mol y $E_2 = 27,9$ Kcal/mol. De la variación de los coeficientes de adsorción relativos con la

temperatura se han calculado los incrementos de entalpía para el desplazamiento adsorptivo. Los valores obtenidos se dan en la siguiente Tabla LV, juntamente con los valores del incremento de entalpía calculados por el método de Hougen y Watson.

T A B L A LV

	Método de Hougen y Watson Kcal/mol	Método de Balandin Kcal/mol
E_{1A}	15,9 \pm 0,3	16,1
ΔH_A	0,14 \pm 0,09	
ΔH_R	-20,5 \pm 0,3	-21,6
ΔH_S	-34,3 \pm 0,5	-35,5
E_{2A}	28,1 \pm 0,2	27,9
ΔH_A	0,78 \pm 0,05	
ΔH_P	45 \pm 1	45,7
ΔH_W	-12,3 \pm 0,4	-13,7

Los valores obtenidos por el método de Balandin, a partir de Z_i , son diferencias entre la variación de entalpía del reactante y el producto de la reacción considerado. El ΔH_A es muy pequeño y viene afectado de un considerable error, por lo que los valores de ΔH_i obtenidos por el méto-

do de Balandin son prácticamente los mismos que los obtenidos por el método de Hougen y Watson.

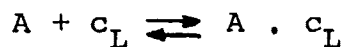
Los coeficientes de adsorción relativos para la acetona y agua (Tablas XLVII y LII) son mayores de la unidad en todo intervalo de temperatura estudiado. Ello indica que tanto la acetona como el agua se adsorben en mayor grado que el isopropanol. El grado de adsorción de ambos, respecto al isopropanol disminuye al aumentar la temperatura y más rápidamente para la acetona que para el agua. El propileno se adsorbe menos que el isopropanol, mientras que el hidrógeno muestra un comportamiento más complejo. Hasta $\sim 365^\circ$ el hidrógeno se adsorbe más que el isopropanol pues $Z_S > 1$, y a partir de esta temperatura se adsorbe menos.

De la variación de Z_i con la temperatura se han obtenido los incrementos de energía libre, ΔF_i , y entropía ΔS_i , para el desplazamiento adsorptivo (Tabla LIV). Para la acetona y el agua, el incremento de la energía libre, ΔF_R y ΔF_W respectivamente, permanece negativo para todas las temperaturas estudiadas, aunque su valor va aumentando al subir la temperatura. Para el propileno ΔF_P es siempre positivo, pero va disminuyendo al aumentar la temperatura. De aquí se puede deducir que cuanto más baja sea la temperatura tanto más estable será el complejo adsorbido de acetona y agua, mientras que el complejo adsorbido de propileno tanto menos estable.

En el caso del hidrógeno el incremento de energía libre, ΔF_S , es negativo hasta unos 365°C y se hace positivo a partir de esta temperatura, o sea, la estabilidad del complejo adsorbido de hidrógeno cambia radicalmente de estable a poco estable según la temperatura sea inferior o superior a los 365°C.

El incremento de entropía para la acetona, hidrógeno, propileno y agua y calculado con la ecuación {39}, es independiente de la temperatura lo que sugiere que el isopropanol está orientado sobre la superficie catalítica del mismo modo que los productos de las reacciones, y, por tanto, que las moléculas adsorbidas han perdido el mismo grado de libertad.

El coeficiente de adsorción relativo Z_i es, según la teoría de multipletes la constante de equilibrio del desplazamiento adsorptivo, o sea la relación entre la constante de equilibrio de adsorción-desorción de un producto y la del reactante. Por lo tanto, los valores de Z_i deben obtenerse también a partir de las constantes de equilibrio adsorción-desorción resultantes del tratamiento por el método de Hougen y Watson. Según este, en la reacción de superficie, la molécula de isopropanol, A, se adsorbe sobre un centro activo libre, c_L (20):



y la constante de equilibrio de esta reacción será:

$$K_A = \frac{[A \cdot c_L]}{[A] [c_L]}$$

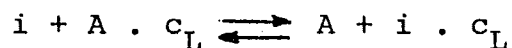
Análogamente, para un producto cualquiera, i , que se adsorbe sobre un centro activo se tendrá:

$$K_i = \frac{[i \cdot c_L]}{[i] [c_L]}$$

Dividiendo K_i por K_A se obtiene la relación:

$$\frac{K_i}{K_A} = \frac{[A] [i \cdot c_L]}{[i] [A \cdot c_L]} = \kappa$$

que expresa la constante de equilibrio para la reacción:



Esta reacción es idéntica a la supuesta en el método de Balandin para obtener los coeficientes relativos de adsorción K_i .

En efecto, calculando las relaciones K_i/K_A con los valores dados en las Tablas XXX y XLI para cada una de las constantes de adsorción-desorción y representando la variación de estas relaciones con la temperatura se obtiene:

$$\Delta H_R = -20,9 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_S = -35,2 \quad "$$

$$\Delta H_P = 45,1 \quad "$$

$$\Delta H_W = -13,0 \quad "$$

en excelente acuerdo con los valores obtenidos por el método de Balandin (ver la segunda columna de la Tabla LV).

El estudio de la cinética y mecanismo de las reacciones de deshidrogenación y deshidratación, efectuado mediante dos teorías distintas conducen a unos resultados concordantes y relacionados entre sí, lo cual permite afirmar que los mecanismos sean los reales. El paso elemental más lento y, por tanto, determinante de la velocidad de reacción es la reacción de superficie. Los grupos reaccionantes de la molécula del isopropanol están probablemente unidos a los átomos del metal del catalizador. Si el oxígeno del isopropanol se uniera con el oxígeno de la superficie del óxido de praseodimio, debería formarse un enlace tipo peróxido, lo cual es muy poco probable. En tal caso, las energías de enlace Q_{O-K} deberían ser, aproximadamente, iguales para los distintos óxidos y la misma reacción. Sin embargo, estas varían marcadamente de un óxido a otro. Así es, por ejemplo, sobre el óxido de torio de 21,6 Kcal/mol (34), en contraste con 63,3 Kcal/mol encontrados sobre el óxido de praseodimio. Por otra parte, $Q_{O-K'}$ debería ser distinto sobre catalizadores de diferente anión, y se encuentran valores parecidos. Así, sobre óxido de manga-

neso es de 50 Kcal/mol y sobre sulfuro de manganeso es de 60 Kcal/mol.

Respecto a la selectividad del óxido de praseodimio para las reacciones de deshidrogenación y deshidratación, los resultados experimentales indican que a 320°C la reacción de descomposición del isopropanol transcurre en un 42% hacía la deshidrogenación y un 52% hacía la deshidratación. A la temperatura de 418°C resulta 14% y 86%, respectivamente. O sea que al aumentar la temperatura de reacción el catalizador actúa fundamentalmente como deshidratante.

VI. CONCLUSIONES

1. Se ha construido un aparato para medidas cinéticas de reacciones heterogéneas por el método dinámico diferencial, que se ha empleado en el estudio de las reacciones de deshidrogenación y deshidratación del isopropanol sobre óxido de praseodimio, a 320, 340, 355, 375, 390, 405 y 418°C.
2. Aplicando el método de Hougen y Watson se ha obtenido para ambas reacciones el siguiente mecanismo: el isopropanol se adsorbe sobre un centro activo de la superficie catalítica, seguidamente se une a otro adyacente y del mismo tipo, se energiza y descompone en productos de reacción adsorbidos. Finalmente los productos de reacción se desorben. El paso elemental, determinante de la velocidad de reacción es la reacción de superficie.
3. Se ha obtenido como ecuaciones de velocidad de la reacción total: a) para la deshidrogenación:

$$v_1 = \frac{s\vec{k}_1 ELK_A}{(1 + K_A f_A + K_R f_R + K_S f_S)^2} (f_A - f_R f_S \frac{1}{K})$$

y b) para la reacción de deshidratación:

$$v_2 = \frac{s \vec{k}_2 E L K_A}{(1 + K_A f_A + K_P f_P + K_W f_W)^2} (f_A - f_P f_W \frac{1}{K})$$

donde \vec{k}_1 y \vec{k}_2 son las constantes de velocidad de las reacciones de deshidrogenación y deshidratación, respectivamente, K_A , K_R , K_S , K_P , K_W las constantes de los equilibrios de adsorción-desorción de isopropanol, acetona, hidrógeno, propileno y agua, respectivamente, E es el coeficiente de efectividad, L el número de centros activos libres por unidad de superficie, s el número de centros activos que rodean a uno dado y f_A , f_R , f_S , f_P , f_W las fugacidades de isopropanol, acetona, hidrógeno, propileno y agua respectivamente.

4. A partir de datos cinéticos se han obtenido las energías de activación aparentes de $15,9 \pm 0,3$ Kcal/mol, para la reacción de deshidrogenación y $28,1 \pm 0,2$ Kcal/mol para la reacción de deshidratación, en buena concordancia con los valores existentes en la bibliografía.
5. Se han calculado los ΔH_1 , para el isopropanol y cada uno de los productos de las reacciones. El valor de K_A , a las distintas temperaturas, es aproximadamente igual lo cual indica que la superficie catalítica está prácticamente saturada de reactante en todo el intervalo de temperaturas estudiado.

6. Aplicando el método de Balandin a los mismos resultados experimentales se han obtenido las siguientes energías de activación aparentes: para la reacción de deshidrogenación 16,1 Kcal/mol y para la reacción de deshidratación 27,9 Kcal/mol.
7. A partir de los coeficientes relativos de adsorción se han calculado los incrementos de entalpía, para cada uno de los productos de ambas reacciones, obteniendo valores en excelente concordancia con los obtenidos aplicando el método de Hougen y Watson.
8. Los valores obtenidos para el incremento de energía libre y entropía del desplazamiento adsorptivo indican que cuanto más baja sea la temperatura tanto más estables son los complejos adsorbidos de acetona y agua y menos estable es el de propileno. La estabilidad del hidrógeno adsorbido cambia según que la temperatura sea superior o inferior a los $\sim 365^{\circ}\text{C}$.

El isopropanol y los productos de las reacciones adsorbidos están orientados sobre la superficie del óxido de praseodimio del mismo modo.

9. Por la teoría de multipletes se han calculado las energías de enlace entre los átomos del grupo reaccionante del isopropanol y la superficie catalítica. Se han obte

nido, para el enlace carbono-catalizador 14,2 Kcal/mol, para hidrógeno-catalizador 55,2 Kcal/mol y para oxígeno-catalizador 63,3 Kcal/mol.

10. Se ha encontrado que el óxido de praseodimio actúa preferentemente como catalizador de deshidratación del alcohol isopropílico.

B I B L I O G R A F I A

1. CREMER, E.; Z. phys. Chem., A144, 231 (1929)
2. WOLSKI, W.; Roczniki Chem., 30, 733 (1956)
3. JOHNSTONE, H.F., HOWARDS, E.T., SCHOWALTEN, W.K., Ind. Eng. Chem., 46, 702 (1954)
4. KOMAREWSKI, V.I., Ind. Eng. Chem., 49, N° 2, 264 (1957)
5. MINACHEV, K.M., MARKOV, M.A., SHCHUKINA, O.K., Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otd. Khim. Nauk, N° 9, 1665 (1961)
- TOLSTOPYATOVA, A.A., KONENKO, I.R., BALANDIN, A.A.: Kinetika i Kataliz, 2, N° 1, 135 (1961)
- BALANDIN, A.A., KONENKO, I.R., TOLSTOPYATOVA, A.A. idem 2, N° 6, 900 (1961)
- TOLSTOPYATOVA, A.A., BALANDIN, A.A.; Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 138, 1365 (1961)
- BALANDIN, A.A., TOLSTOPYATOVA, A.A.; Peng Pi-Ilsiang, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Otd. Khim. Nauk, N° 6, 974 (1962)
- (entre otros)
6. MCGOUGH, S.B., HOUGHTON, H.; J. Phys. Chem. 65, 1887 (1961)
7. BAKUMENKO, T.T.; Kinetika i Kataliz, 6 (1), 74 (1965)
8. CLIFFORD, A.F., JAFFE, J.; Patente USA, n° 3.284.370, diciembre 1961
- FRILETTE, V.J., PLANK, C.J., ROSINKI, E.J., WLISZ, P.B.,

Patente belga, n° 612.553, julio 1963

KAZANSKI, B.A., STERLIGOV, O.D., MINACHOV, K.M., ELISEEV,
N.A., KHODAKOV, Yu.S., Khim. Prom. 42 (11), 801
(1966)

9. PAULING, Z. Krist., 69, 415 (1929)
10. JANDELLI, A., Gazz. Chim. Italiana, 77, 321 (1947)
SEREBRYANIKOV, V.V., "Química de los elementos de tierras
raras" (en ruso); Izd. Tomsago Gos. Un., Tomsk
(1959)
11. ASHMEAD, D.R., ELEY, D.D., RUDHAM, R., J. of Catalysis 3,
280 (1963)
12. SASONOV, L.A. LOGRINENKO, M.G., Kinetika i Kataliz, 3,
761 (1962)
13. KREMENIC, G., DIAZ SOLER, J.M., I Simposio Iberoamerica-
no de Catálisis, pág. 981 (1968)
14. ALTIERI, V.J., "Gas Analysis", Ed. Am. Gas Assoc. Inc.,
New York, (1945)
GUERIN, H., "Traité de manipulation et d'analyse des gaz"
Masson et Cie. Editeurs, París (1952)
SCOTT, C.D., U.S. At. Energy Comm., C.F. 60-7-26 (1960)
GARDINER, L.A.J., Patente Británica 961.925, Junio (1964)
15. CHAPALA, I.D., Ovchenkov, N.M., KUDRYAVTSEV, A.M.,
Gozovaya Prom., 5 (6), 48 (1960)
16. KREMENIC, G., "Diseño y construcción de un regular elec-
trónico de temperaturas" (1966)
17. JOHANSON, L.N., WATSON, K.M., "Petroleum Processing",
agosto y septiembre 1946

- JANG, K.H., HOUGEN, O.A., Chem. Eng. Progress, 46, 146
(1950)
- HOUGEN, O.A., Z. Elektrochem., 57, 479 (1953)
18. BALANDIN, A.A., Z. Phys. Chem. (Leipzig), B3, 167 y 289
(1929)
19. SKRABAL, A., Uh. Chem., 64, 289 (1934)
20. KREMENIC, G., Tesis Doctoral, Universidad de Madrid,
(1956)
21. PARKS, G.S., KELLEY, K.K., J. Phys. Chem., 32, 742 (1928)
22. ARRHENIUS, Z. Phys. Chem., 4, 226 (1889)
23. TOLSTOPYATOVA, A.A., P'ENG PI-HSIANG, GORSHKOVA, L.S.,
Kinetika i Kataliz, 6 (3), 466 (1965)
24. BALANDIN, A.A., Z. Physik. Chem., 16, 793 (1942)
25. BALANDIN, A.A., Zhur. Obsch. Khim., 16, 793 (1946)
26. BALANDIN, A.A., Uch. Zap. Mosk. Gosd. Univ., 175, 97
(1956)
27. BALANDIN, A.A., Zhur. Russ. Fiz. Khim. Obshchestva,
Chast' Khim. 61, 1909 (1929)
28. BALANDIN, A.A., Vestn. Mosk. Univ. Nº 4, 137 (1957)
29. BALANDIN, A.A., Doklady Akad. Nauk, S.S.S.R., 63 (1),
33 (1948)
30. BALANDIN, A.A., Kinetika i Kataliz, 1 (1), 5 (1960)
31. COTTRELL, T.L., "The Strenght of the Chemical Bonds",
2^a Edición. Butterworths, London (1958)
32. KONDRAT, V.N., Uspehi Khim. 26, 861 (1957)
33. TOLSTOPYATOVA, A.A., BALANDIN, A.A., P'ENG PI-HSIANG,
Kinetika i Kataliz, 6 (4), 682 (1965)

34. BALANDIN, A.A., TOLSTOPYATOVA, A.A., DUNDZIK, Z., Kinetika i Kataliz, 2 (2), 273 (1961).